П. де Жен

Физика жидких кристаллов

THE PHYSICS OF LIQUID CRYSTALS

by P.G. de Gennes

Clarendon Press
Oxford 1974

П. де Жен

ФИЗИКА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Перевод с английского
д-ра физ.-мат. наук,
проф. А. А. ВЕДЕНОВА

Под редакцией
д-ра физ.-мат. наук,
проф. А. С. СОНИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА · 1977

УДК 532.783; 548-14

Книга французского физика-теоретика П. де Жена — превосходное введение в физику жидких кристаллов. В ней рассмотрены модельные представления о строении текстур жидких кристаллов, упорядочение, оптические свойства и дефекты, гидродинамика, влияние электрических и магнитных полей, обобщены последние результаты, полученные при исследовании физических свойств жидких кристаллов различных классов.

Книга представляет интерес для физиков, в частности кристаллографов, и химиков, изучающих кооперативные явления и фазовые переходы в твердых телах и жидкостях. Она будет полезна специалистам — разработчикам приборов на основе жидких кристаллов. Ее можно также использовать в вузах как пособие для подготовки специалистов соответствующего профиля.

Редакция литературы по физике

ИБ № 416

П. де Жен

Физика жидких кристаллов

Редактор Л. И. Третьякова
Художник Н. П. Фролов. Художественный редактор Л. Н. Наумов
Технический редактор Н. А. Иовлева. Корректоры В. И. Киселева, В. С. Соколов

Сдано в набор 23/III 1977 г. Подписано к печати 15/VII 1977 г.
Бумага тип. № 1 60/90 1/16=12,50 бум. л., 25 печ. л. Уч.-изд. л. 23,95.
Изд. № 2/8783. Цена 2 р. 50 к. Зак. 0138

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Московская
типография № 7 «Искра революции» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

Д $\frac{20403\text{-}063}{041(01)\text{-}77}$ 63—77

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В 1888 г. австрийский ботаник Рейнитцер получил новое органическое вещество — холестерилбензоат. Определяя его температуру плавления, он заметил, что вещество плавится в две стадии: вначале образуется мутный расплав, а при дальнейшем повышении температуры этот расплав превращается в прозрачную изотропную жидкость. Кроме того, он заметил, что, обладая всеми реологическими свойствами жидкости, расплав имеет оптические свойства одноосного кристалла: свет, проходя через него, испытывает двойное лучепреломление. Рейнитцер решил, что перед ним просто смесь двух веществ, плавящихся при разных температурах, причем в мутном расплаве присутствует кристаллическая фаза одного из веществ. Он не смог разделить эту смесь и послал свой препарат немецкому физику Леману, крупнейшему специалисту по «кристаллографическому анализу», как в то время называлась область молекулярной физики, занимавшаяся определением формы и оптических свойств кристаллов с помощью поляризационного микроскопа.

Результаты исследования Лемана оказались неожиданными. Выяснилось, что Рейнитцер получил совершенно чистое вещество, но при нагревании оно переходило в новое агрегатное состояние: между кристаллической фазой и изотропной жидкостью в температурном интервале шириной 34° существовал мутный вязкий расплав с анизотропными оптическими свойствами.

Вскоре оказалось, что холестерилбензоат — не уникальное вещество. Леман нашел новые фазы при плавлении еще целого ряда органических веществ. Всем им он дал название *жидкие кристаллы*, а оптически анизотропную фазу вскоре назвали *мезофазой* (от греческого слова мезос — промежуточный). Продолжая исследовать жидкие кристаллы, Леман обнаружил, что аналогичные фазы возникают не только при нагревании определенных органических веществ, но и при растворении некоторых соединений, например при растворении олеата калия в смеси воды и спирта. Такие жидкие кристаллы называют *лиотропными* (от греческого слова лио — растворяю) в отличие от термотропных, которые образуются при нагревании.

Сразу же после открытия жидких кристаллов их свойствами заинтересовались химики и физики, и к 30-м годам нашего века было выяснено, какие типы жидких кристаллов встречаются в природе, какими особенностями химического строения они отличаются и какими оптическими свойствами обладают. Этот «физико-химический» период изучения жидких кристаллов подытожили монографии Форландера [1] и Грея [2]. В те годы жидкие кристаллы казались бесперспективными для практического применения и поэтому ими продолжали заниматься лишь редкие энтузиасты.

К началу 60-х годов, однако, ситуация резко изменилась. В 1963 г. в США был запатентован метод регистрации ИК и СВЧ излучений с помощью тонкой пленки жидкого кристалла, изменяющей свой цвет при нагревании. Он позволял решить одну из важных задач быстро развивающейся квантовой электроники, и жидкими кристаллами вновь заинтересовались, на этот раз физики и инженеры.

Микроэлектроника давно уже испытывала острую нужду в недорогих и экономичных цифровых и буквенных индикаторах. Оказалось, что тонкий слой жидкого кристалла, помещенный в соответствующую плоскую ячейку с прозрачными электродами, обеспечивает успешное решение этой задачи. С этого момента начинается второе рождение жидких кристаллов, бурное развитие исследований их физических свойств и применение в оптике, электронике и приборостроении. Наступил «инженерно-физический» период изучения жидких кристаллов.

Сейчас вряд ли найдется более интенсивно развивающаяся область знания, чем изучение и применение жидких кристаллов. Если в 1962 г. в мире вышло около 20 статей по физике и химии жидких кристаллов, то в 1975—76 г.г. их вышло около тысячи. Создан специализированный международный журнал по жидким кристаллам Molecular Crystals and Liquid Crystals, регулярно созываются международные (с 1966 г.) и всесоюзные (с 1970 г.) конференции. С 1975 г. стал выходить специальный реферативный журнал по жидким кристаллам Liquid Crystals Abstracts.

На этом фоне особенно остро ощущалось отсутствие монографии, обобщающей и систематизирующей наши знания о физических свойствах жидких кристаллов[1]). Как раз такой монографией и является предлагаемая вниманию советских читателей книга известного французского теоретика де Жена «Физика жидких кристаллов». За рубежом эта книга вышла в 1974 г. и сразу же привлекла к себе большое внимание. В ней автор не стремился собрать и систематизировать все, что известно к настоящему времени о жидких кристаллах: такие монографии выходят параллельно, например коллективные монографии под редакцией Грея и Винзора [3]

[1]) Надо отметить хороший обзор [5].

и Брауна [4]. Наоборот, даже среди разнообразных физических явлений в жидких кристаллах де Жен отобрал только такие, которые можно понять и описать на основе ясных физических моделей. Это — несомненное достоинство книги. Другим немаловажным достоинством является тот факт, что многие сведения читатель получает, что называется, «из первых рук»: де Жен является одним из вдохновителей и активных участников группы по изучению жидких кристаллов, работающей во французском городе Орсе. (Этой группе физика жидких кристаллов обязана решением многих вопросов, относящихся к исследованию дефектов, фазовых переходов, неустойчивости в электрических и магнитных полях и др., причем самому де Жену принадлежит приоритет в решении многих важных теоретических вопросов.)

Однако достоинства книги имеют и оборотную сторону. Слишком много интересных эффектов, причем имеющих важное практическое значение, осталось «за бортом» или отмечено лишь краткими примечаниями! Правда, это обусловлено не только позицией автора, о которой говорилось выше, но и тем обстоятельством, что никакая книга не успеет за такими стремительными темпами, какими развиваются работы по исследованию жидких кристаллов. И хотя во 2-е издание 1975 г., с которым сверен перевод, де Жен внес много дополнений (наиболее существенное — о сегнетоэлектрических хиральных смектиках), при редактировании мы вынуждены были добавить целый ряд литературных ссылок на наиболее важные из последних работ.

Книга де Жена посвящена физике только термотропных жидких кристаллов. Эта область уже достаточно определилась. Лиотропные жидкие кристаллы лишь кратко упомянуты, хотя уже сейчас ясна их исключительно важная роль в процессах, происходящих в живом организме. Без большого риска ошибиться можно предположить, что в ближайшие годы начнется новый бурный период в исследовании жидких кристаллов, который можно будет назвать «медико-биологическим».

Все сказанное выше показывает, что книга де Жена является современным и превосходным введением в физику жидких кристаллов. Она, несомненно, будет настольной книгой всех, кто работает в этой области. Кроме того, книга необходима инженерам, занимающимся разработкой приборов на жидких кристаллах: хотя специальные прикладные вопросы в ней не рассматриваются, физика эффектов, лежащих в основе этих применений, рассмотрена строго и ясно. Эта книга, конечно, будет полезной и студентам, специализирующимся по молекулярной физике, кристаллографии и физике твердого тела.

В заключение несколько слов о характере изложения. Теоретики пишут монографии иначе, чем экспериментаторы: по-моему, суше и скучнее. О книге де Жена этого никак не скажешь. На

многих страницах чувствуется темперамент автора и его восторженное отношение к жидким кристаллам. И читается она легко, так как во всех случаях автор стремился прежде всего показать читателю физику происходящих явлений, а лишь потом старался иллюстрировать ее привычными ему математическими методами. Именно поэтому во многих частях книги изложение идет как бы в двух плоскостях, и поэтому она доступна как начинающему, так и искушенному читателю. Почти во всех случаях приведены оценки фигурирующих в вычислениях величин и иногда указаны даже экспериментальные способы проверки тех или иных предположений. Этим она особенно ценна для экспериментатора.

При чтении теоретических частей книги чувствуется, как мне кажется, влияние знаменитой «Теоретической физики» Ландау и Лифшица. В частности, как и там, де Жен рассматривает некоторые работы, интересные в методическом плане, в качестве задач с решениями в конце соответствующих разделов.

Переводчик книги, д-р физ.-мат. наук проф. Веденов А. А., много сделал, чтобы сохранить стиль автора. Это было нелегко, так как в книге много специальных выражений и терминов, заимствованных из других языков и еще не ставших общепринятыми.

А. С. Сонин

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vorlander D.*, Chemische Kristallographie der Flussigkeiten, Berlin, 1924,
2. *Gray G. W.*, Molecular structure and the properties of liquid crystals, Academic Press, London, 1962.
3. Liquid crystals and plastic crystals, Vols. 1,2, eds. Gray G., Winsor P., Ellis Horwood, Chichester, 1974.
4. Advances in Liquid Crystals, Vol. 1, ed. Brown G., Academic Press, New York, 1975.
5. *Stephen M. J.*, *Straley J. P.*, Rev. Mod. Phys., 46, 618 (1974)

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Жидкие кристаллы прекрасны и загадочны, и поэтому я их люблю. Я надеюсь, что некоторые из читателей этой книги испытают к ним то же влечение, помогут разгадать загадки и поставят новые вопросы.

Мы узнали о существовании жидких кристаллов сравнительно давно — восемьдесят лет тому назад,— однако многие эксперименты, которые можно было сделать тридцать лет назад, проведены только сейчас. Важность их потенциальных приложений к термографии и электрооптическим дисплеям была понята лишь десять лет назад в основном благодаря работам Фергасона и Хейльмейера, однако само по себе отсутствие приложений в прежнее время не объясняет такого отставания работ по жидким кристаллам. Более существенно то, что исследование жидких кристаллов является довольно сложным, поскольку оно включает несколько научных дисциплин: химию, оптику, механику и специализированные методы, такие, как ядерный магнитный резонанс, а также, в некотором смысле, требует пространственного воображения, чтобы представлять себе сложные конфигурации молекул. Полутеоретик, подобный мне, всему этому не очень обучен, и по этой причине книга весьма неполна. Некоторые аспекты (и в частности, химические) сведены к жесткому минимуму. С другой стороны, что теоретик может и должен систематически делать,— это проводить сравнение с другими областями. В данном контексте часто оказывается полезным и будет проводиться сравнение с магнитными системами. Весьма поучительно также сравнение так называемых смектических фаз со сверхтекучим гелием II и сверхпроводниками. Это, однако, требует некоторого знакомства с физикой низких температур, что не хотелось бы вводить в качестве обязательного условия, и поэтому ссылки на сверхтекучие жидкости сделаны короткими.

Как и все теоретики, я люблю точные расчеты, но в данном случае везде, где возможно, я пытался проводить качественное обсуждение, а не прибегать к уравнениям. Тем не менее два места остались особенно трудными и неприятными. Это разделы гл. 3 и 5, касающиеся гидростатики и гидродинамики нематиков. Этот вопрос был источником некоторого расхождения между группой классической механики Университета Джона Гопкинса и Гарвард-

ской группой теоретической физики. Эти две группы пользовались совершенно разным языком. Однако, к счастью, их существенные результаты одинаковы. Я пытался показать это ценой довольно длинного и скучного анализа, но, за исключением этой специальной области, теоретическое обсуждение обычно сжато и заменяется одной-двумя полезными ссылками.

Я должен подчеркнуть, что цитируемые работы (как экспериментальные, так и теоретические) не исчерпывают всю имеющуюся литературу по данной теме и не отражают вопросы приоритетного характера. Например, я *не* упомянул о книгах Лемана и Шенка, поскольку средний читатель получит гораздо более ясное представление об их основных результатах из более поздних обзоров Фриделя и Заупе[1]). Аналогично при обсуждении порядка в нематиках на молекулярном уровне я опустил многие теоретические работы, которые интересны, но еще не имеют законченного характера.

Даже в отношении выбора материала данная работа неполна. В частности, не обсуждаются лиотропные вещества. Мне кажется, что нужно еще несколько лет, чтобы лучше понять их. То же замечание справедливо и в отношении «экзотических» смектических фаз D, E, F, G ... и «голубой фазы» некоторых эфиров холестерина. Эти фазы очень интересны, но, по крайней мере по моему мнению, мы понимаем их слишком плохо, чтобы обсуждать в этой книге. Моя цель — скорее разъяснение, чем компиляция. Собирая соответствующий материал в течение последних трех лет, я понимаю, что нынешний вариант еще очень далек от этой цели, но надеюсь, что, несмотря на очевидные недостатки, книга поможет «жидкокристальщикам» выработать единый общий язык.

Я очень обязан за помощь своим коллегам и друзьям. Мне хотелось бы упомянуть прежде всего Г. Дюрана и М. Вейсье, смело начавших в Орсе осенью 1968 г. эксперименты с жидкими кристаллами. Сейчас благодаря их усилиям и участию других лабораторий у нас образовалась очень активная группа. Настоящая книга в значительной мере отражает общую точку зрения этой группы, выработанную в результате дискуссий. Ошибки — мои, а общий дух—ее. Я должен также упомянуть друзей вне Орсе: Ж. Бийяра, показавшего мне первый увиденный мной жидкий кристалл и рассказавшего мне позже о ряде фундаментальных свойств мезоморфных фаз; Р. Б. Мейера, с которым я постоянно переписывался и которого я (тщетно) надеялся уговорить написать некоторые главы; наших прошлогодних гостей — Д. Литстера, П. Першана и особенно П. Мартина, чьи советы и позитивная критика постоянно помогали мне; Ф. Франка, который вместе с Ж. Фриделем и М. Клеманом терпеливо разъяснял мне структуру некоторых

[1]) История жидких кристаллов анализировалась недавно Келкером; см. Molecular crystals and liquid crystals, **21**, 1 (1973).

сложных дефектов; Г. Сарма и Н. Боккара, с которыми я продолжительное время обменивался идеями; С. Александера, Д. Мартира и Ж. Виллар Барона, ознакомивших меня с задачей о твердых стержнях. Специально упомяну Дж. Эриксена, Х. Грулера, У. Маршалла, А. Рапини и Й. Шене, которые внимательно и критически проверили первоначальный вариант рукописи; К. Вильямса, подготовившего таблицу констант упругости, и Л. Леже, сделавшего то же для констант трения. Бóльшую часть работы по перепечатке, особенно мучительной из-за непредсказуемых изменений настроения автора, с очаровательным терпением проделала Мари Франс Жестен. М. Крассон и Р. Севест преуспели в изготовлении рисунков и фотографий по моим неясным указаниям и наброскам.

Наконец (но это немаловажно), я хочу поблагодарить мою жену Анн Мари за ее сотрудничество: так много солнечных уикэндов было принесено в жертву этой книге. Теперь, рассматривая результат, я не вполне уверен, что это стоило делать, и определенно не осмеливаюсь посвятить эту книгу ей.

«Ну, теперь, когда мы видим друг друга,— сказал Единорог,— если ты веришь в меня, я верю в тебя. Идет?»

«Согласна»,— сказала Алиса.

П. Ж. де Жен

Орсе, декабрь 1972

ЗАМЕЧАНИЯ АВТОРА К ИСПРАВЛЕННОМУ ИЗДАНИЮ

За последние два года появились новые сведения о жидких кристаллах, и они включены в настоящее издание. Речь идет об открытии бифениловых мезогенов, предсказании и реализации сегнетоэлектричества в хиральных смектиках C, о наблюдении поверхностных дисклинаций и зонтиков и обнаружении эффектов поперечного давления в пуазейлевом течении нематиков. Я вкратце суммировал эти новые результаты и изменил изложение некоторых проблем, когда новые эксперименты давали возможность лучше понять их суть. Например, измерения величины $T_{1}\rho$, проведенные Кентской школой, значительно прояснили природу ядерной релаксации в нематиках.

Наконец, я устранил ряд неточностей, имевшихся в первом издании. Сердечно благодарю Мари Франс Жестен и Гислэйн Комб, с неизменной улыбкой помогавших мне во время всей этой работы.

П. Ж. де Жен

Париж, апрель 1975.

1

АНИЗОТРОПНЫЕ ЖИДКОСТИ: ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И СВОЙСТВА

Что дал мне мир, как не движенье трав?

СЕН ДЖОН ПЕРС

1.1. Введение

В средней школе всех нас учили, что вещество существует только в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Однако это не вполне верно. В частности, некоторые органические материалы переходят из твердого состояния в жидкость не сразу, а испытывают ряд переходов, включающих новые фазы. Механические свойства и свойства симметрии этих фаз промежуточные между свойствами жидкости и кристалла. По этой причине они часто называются *жидкими кристаллами*. Более подходящее название — *мезоморфные фазы* (мезоморфный означает промежуточный), *или мезофазы*.

Чтобы понять значимость этих новых состояний вещества, полезно вспомнить различие между *кристаллом* и *жидкостью*.

В кристалле компоненты (молекулы или группы молекул) расположены регулярно. Центры тяжести различных групп размещены в трехмерной периодической решетке. В жидкости центры тяжести в этом смысле не упорядочены. Наиболее очевидно различие механических свойств этих двух состояний вещества: жидкость легко течет. Более фундаментальным является различие картин дифракции рентгеновских лучей жидкости и кристалла: последнему свойственны резкие брэгговские отражения, характерные для решетки.

Имея в виду это фундаментальное различие, мы видим, что мезофазы можно получить двумя различными путями:

1. Налагая пространственное упорядочение в одном или двух, но не в трех измерениях. В природе это имеет место. В одном из основных практически важных случаев пространственный порядок существует только в одном направлении. Систему можно рассматривать как стопку двумерных жидких слоев, расположенных один над другим и отделённых правильными промежутками; соответствующие фазы называются *смектическими* или просто *смектиками*.

2. Вводя степени свободы, отличные от положения центров тяжести. Для несферических молекул наиболее естественный спо-

соб — изменение *ориентации* молекул. Ориентационные переходы могут происходить в кристаллической и в жидкой (и даже в смектической) фазах.

а) Во многих кристаллах происходит переход из строго упорядоченного состояния в фазу, где каждая молекула может иметь несколько эквивалентных ориентаций. Высокотемпературная фаза пространственно упорядочена, но ориентационно не упорядочена. Иногда ее (неточно) называют *пластическим кристаллом*. Вращательные переходы наблюдаются в твердом водороде, галогенидах аммония, а также в органических молекулах некоторых типов.

б) У некоторых органических *жидкостей* имеется низкотемпературная фаза, в которой молекулы выстроены преимущественно в одном направлении: эти анизотропные жидкости называются *нематическими* или *нематиками*. Они пространственно не упорядочены, но ориентационно упорядочены. При высокой температуре они испытывают переход в обычную (изотропную) жидкую фазу.

Название «жидкие кристаллы» обычно применяется и для смектиков, и для нематиков. Оба эти типа существуют, только если составляющие их молекулы или группы молекул (*строительные блоки*, как мы будем их называть) *сильно вытянуты*. Совершенно иная ситуация в *пластических кристаллах*, в которых (обычно) молекулы по форме *близки к сферическим*.

По этой причине такие два типа веществ совершенно различны; в этой книге мы будем иметь дело только с жидкими кристаллами.

В зависимости от природы строительных блоков и от внешних параметров (температуры, растворителей и т. д.) в жидких кристаллах можно наблюдать разнообразные явления и переходы. В настоящей главе мы начнем с обсуждения строительных блоков, приводящих к известным типам жидких кристаллов, а затем перейдем к подробной классификации нематиков и смектиков.

1.2. Строительные блоки

Как пояснено выше, для построения жидкого кристалла нужно использовать вытянутые объекты. В настоящее время мы знаем, что для этого подходят по крайней мере три вида объектов: небольшие органические молекулы, длинные спиральные стержни (которые либо встречаются в природе, либо созданы искусственно) и более сложные структуры молекул и ионов.

Теперь мы обсудим три соответствующих примера.

1.2.1. Небольшие органические молекулы

Классическим примером является *п*-азоксианизол (ПАА), имеющий формулу

$$CH_3-O-C_6H_4-\underset{\downarrow \atop O}{N}=N-C_6H_4-O-CH_3$$

С грубой стерической точки зрения — это твердый стержень длиной ~20 Å и толщиной ~5 Å. (Два бензольных кольца почти компланарны.) Другой практически интересный пример — это N-(*п*-метоксибензилиден)-*п*-бутиланилин (МББА), имеющий формулу

$$CH_3-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Как ПАА, так и МББА являются *нематогенами*. Это слово означает, что они дают мезофазы нематического типа, которые будут обсуждаться в разд. 1.3.1. Однако для ПАА нематическое состояние найдено только при высоких температурах (между 116 и 135 °С при атмосферном давлении), тогда как МББА является нематиком при температуре от ~20 до 47 °С, так что с ним гораздо легче экспериментировать.

Широкий класс органических молекул с той же общей формулой

$$R-C_6H_4-A=B-C_6H_4-R'$$

(т. е. два ароматических кольца в *пара*-положении, соединенные двойной или тройной связью А — В) также дает мезофазы. В приведенной формуле R и R′ — короткие, частично гибкие цепи. Основные типы нематогенов, принадлежащие этой схеме, приводятся в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Основные типы нематогенов и библиографические ссылки, в которых описан их химический синтез

A—B			
—CH=N—	[6, 7]	—CH=CH—	[12]
—N=N—	[8, 9]	—CH=C(Cl)—	[13]
—N=N(→O)—	[10]	—C≡C—	[14]
—CH=N(→O)—	[11]	—	(прямая бифенильная связь) [15]

Эмпирические правила, описывающие влияние R и R′ на фазовую диаграмму, и связанные с этим проблемы приведены в обзорах [1—5]. Другой подходящий класс образуют *эфиры холестерина* с общей формулой

(мы используем упрощенные обозначения, когда атомы водорода явно не показаны). Заметим, что кольца здесь не ароматические, а структура не плоская. Однако система колец жесткая, тогда как насыщенная цепь и радикал R (если он не слишком короткий) ведут себя как два относительно гибких хвоста, присоединенных к твердой части. Этим они стерически похожи на предыдущую группу [1]). Трехмерная структура эфира холестерина показана на фото 1.

Отметим, наконец, что во всех рассмотренных здесь чистых веществах (ПАА, эфиры холестерина и т. д.) единственный простой способ вызвать переход — это изменить температуру. По этой причине такие вещества обычно называют *термотропными*.

---

1) Сам холестерин (у которого вместо R — CO стоит H) не образует мезофаз, вероятно, из-за того, что OH-группы создают сильные водородные связи между разными молекулами.

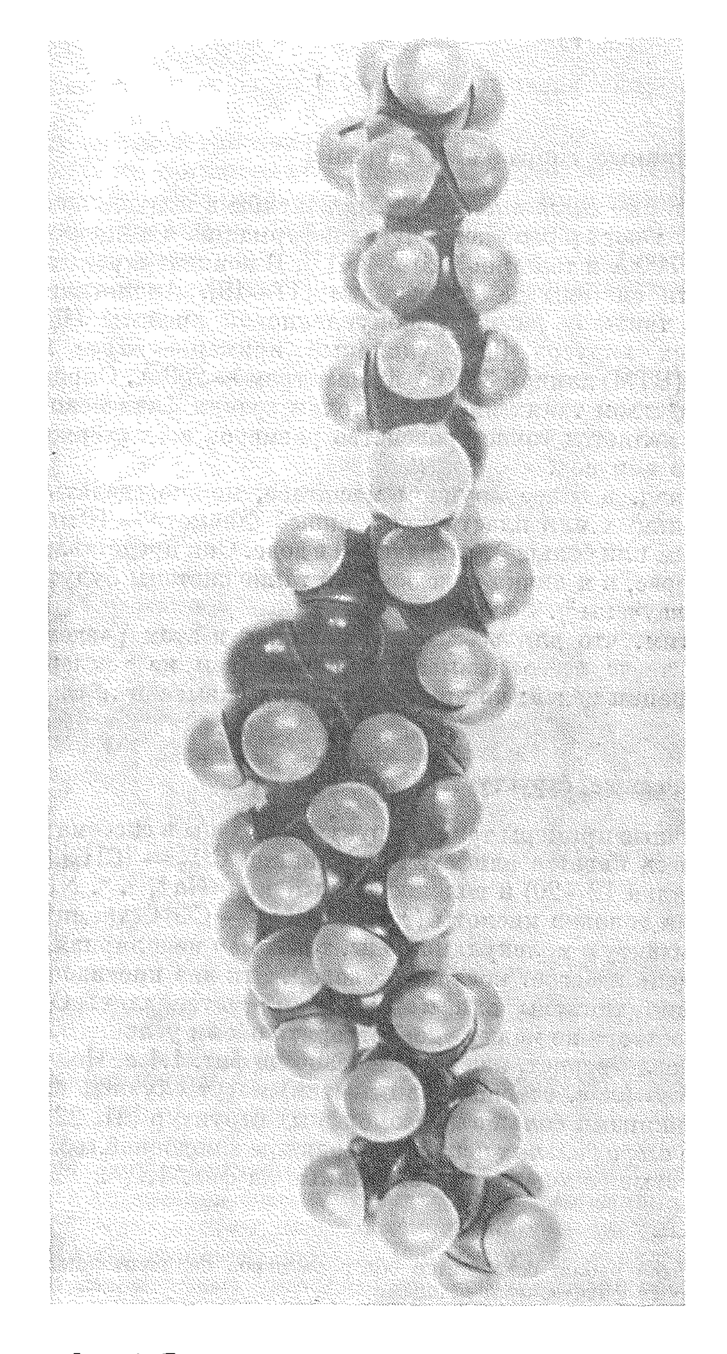


Фото 1. Трехмерная структура холестерилнонаноата.

В нулевом приближении молекула эквивалентна простому стержню и различие между молекулой и ее зеркальным изображением отсутствует. Приглядевшись, можно заметить, что стероидные ядра (нижняя часть фото) в действительности образуют закрученный стержень. Кроме того, алифатическая часть (верхняя часть фото) не коллинеарна стероидному стержню; оба эффекта приводят к хиральности.

1.2.2. Длинные спиральные стержни

Некоторые *синтетические полипептиды* в подходящих растворителях имеют стержнеподобную конформацию с типичной длиной стержня 300 Å и толщиной 20 Å [16][1]). В концентрированных растворах эти системы дают мезофазы [17—19]. Аналогичные фазы найдены также у дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и у некоторых вирусов [20]; типичный пример — *вирус табачной мозаики* (ВТМ) длиной 3000 Å и диаметром ~ 200 Å. Определенным преимуществом таких вирусов с точки зрения физического эксперимента является точное равенство размеров всех стержней у одного типа вирусов.

Наконец, в более крупном масштабе, можно сделать системы из стеклянных или пластиковых *нитей* (диаметр ~ 10 мкм, длина ~ 100 мкм или больше), плавающих в воде. Они представляют большой интерес, и я лично надеюсь, что такие системы будут изготовлены и изучены[2]).

Заметим, что для всех перечисленных в этом разделе систем переход легче всего вызывается изменением не температуры, а концентрации цепей; по этой причине их называют *лиотропными*.

1.2.3. Сложные структуры

Типичные примеры таких структур найдены в системах мыло — вода. Здесь имеется алифатический анион $CH_3 - [CH_2]_{n-2} - CO_2^-$ (с n порядка 12—20) и положительный ион (Na^+, K^+, NH_4^+ и др.). Полярная головка кислоты (т. е. группа — CO_2^-) стремится к тесному контакту с молекулами воды, тогда как неполярная алифатическая цепь избегает контакта с водой. Эти два противоположных требования типичны для *амфифильных* материалов. Одиночная цепь в растворе не может удовлетворять обоим условиям, а группа цепей удовлетворяет, как это показано на фиг. 1.1,*а*. Получающиеся объекты (т. е. стержни или листки) могут служить строительными единицами больших мезоморфных структур [21, 22]. Другие примеры *амфифильных* цепей, приводящие к подобной геометрии,— это блоковые сополимеры, показанные на фиг. 1.1,*б*.

---

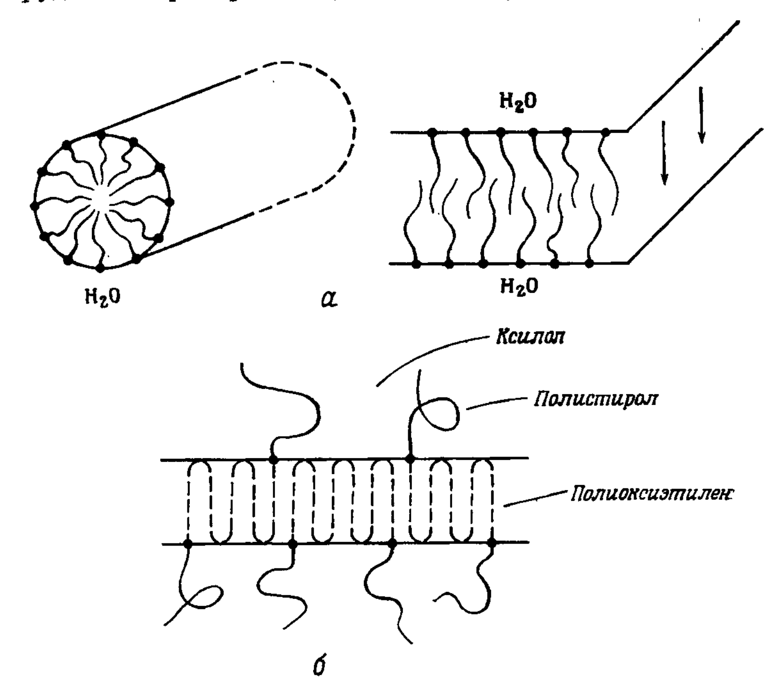
[1]) В этой работе содержится обзор размеров полипептидных молекул, определенных физическими методами.

[2]) Основные трудности, связанные с этими системами, следующие. Во-первых, возможное слипание стержней из-за вандерваальсова взаимодействия. Этого можно избежать, используя заряженные системы, детергенты и т. д. Во-вторых, медленный динамический отклик длинных объектов, что приведет к высокой вязкости системы. Оптимальное (теоретическое) решение — это заряженные стержни в сверхтекучем гелии.

Итак, имеются три типа строительных блоков:

1) Чисто органические молекулы, такие, как ПАА. В этих системах фазовые переходы вызываются всего естественнее изменением температуры. Они обычно называются *термотропными.*

2) Стержни в жидкой среде. Здесь температурные эффекты трудно контролировать (очень часто увеличение температуры



Фиг. 1.1. Некоторые типичные строительные блоки для амфифильных веществ.

а — стержни и листы в системе жирная кислота — вода (полярные головки жирных кислот обозначены точками); *б* — листовая структура в сополимерах: у каждой цепи есть растворимая часть (полистрол) и нерастворимая часть (полиоксиэтилен.) В качестве растворителя взят ксилол.

быстро разрушает отдельные стержни), и естественный параметр, вызывающий фазовый переход,—это *концентрация* стержней.Такие системы называются *лиотропными.* [1])

3) Амфифильные вещества. В них могут возникать ассоциации и мезоморфные свойства либо в присутствии селективного растворителя (пример — вода в мыле), либо в чистой фазе (в частности, это происходит в случае некоторых блоковых со-

[1]) Структура лиотропных жидких кристаллов рассмотрена в [70*].— *Прим. ред.*

полимеров). В соответствии с этим амфифильные вещества могут быть лиотропными или термотропными.

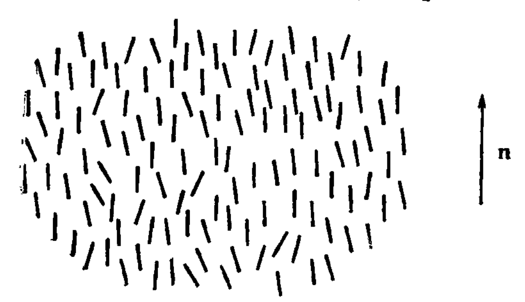
В настоящей книге мы рассмотрим только термотропные материалы. Имея в виду эти различные вещества, можем перейти к описанию необычных термодинамических фаз, которые они образуют. Классификация мезофаз [23—25] (впервые ясно проведенная Фриделем [23] в 1922 г.) основана в сущности на их симметрии. Есть два основных класса — нематики и смектики, к обсуждению которых мы теперь перейдем.

1.3. Нематики и холестерики

1.3.1. Собственно нематики

Схематическое представление порядка в *нематической*[1]) мезофазе показано на фиг. 1.2. Основные черты его следующие:

1) В расположении центров тяжести молекул *дальний порядок отсутствует* и, следовательно, на рентгенограммах нет



Фиг. 1.2. Расположение молекул в *нематической* мезофазе.

брэгговских пиков. Корреляция положений центров тяжести соседних молекул подобна корреляции, существующей в обычной жидкости. И действительно, нематики текут как жидкости. Для типичных нематиков, таких, как ПАА, вязкость порядка 0,1 пуаз[2]).

2) Имеется, однако, определенный порядок в *направлении* молекул — они имеют тенденцию устанавливаться параллельно некоторой общей оси, характеризуемой единичным вектором (или директором) **n**. Это отражается на всех макроскопических

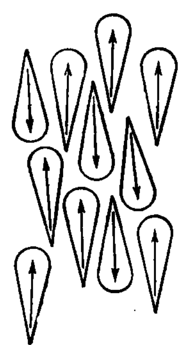
---

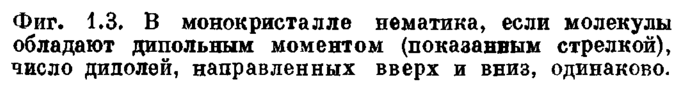
[1]) Слово «нематик» придумал Ж. Фридель. Оно происходит от греческого νημα (нить) и связано с определенными нитеподобными дефектами, обычно наблюдаемыми в этих материалах. Физическая природа этих дефектов («линейных дисклинаций») будет обсуждаться в гл. 4.

[2]) Для сравнения укажем, что вязкость воды при комнатной температуре равна $\sim 10^{-2}$ пуаз.

тензорных свойствах. Например, нематик является оптически одноосной средой с оптической осью вдоль **n**. (Разница показателей преломления для поляризаций, параллельной и перпендикулярной **n**, довольно велика — для ПАА, типичного представителя нематиков, она равна 0,2.) Во всех известных случаях имеется полная симметрия относительно вращений вокруг оси **n**.

3) Направление **n** в пространстве произвольно; на практике оно определяется слабыми силами (такими, как ориентирую-





Фиг. 1.3. В монокристалле нематика, если молекулы обладают дипольным моментом (показанным стрелкой), число диполей, направленных вверх и вниз, одинаково.

щее влияние стенок сосуда). Эта ситуация характерна для систем с нарушенной симметрией вращения и напоминает гейзенберговский ферромагнетик [26][1]), где все спины стремятся стать параллельно, но энергия не зависит от направления полного момента **M**.

4) Состояния директоров **n** и —**n** неразличимы. Например, если отдельная молекула имеет постоянный дипольный момент, как на фиг. 1.3, то число диполей, направленных «вверх», в точности равно числу диполей, направленных «вниз», так что система не является сегнетоэлектриком.

5) Нематические фазы встречаются только среди таких материалов, у которых правая и левая формы неразличимы. Каждая молекула, входящая в состав вещества, должна быть тождественна своему зеркальному изображению (ахиральность) или, если это не так, система должна быть рацемической (1 : 1) смесью правой и левой форм вещества (мы вернемся к этому вопросу ниже в разд. 1.3.2.) С кристаллографической точки зрения свойства 2, 4, и 5 можно описать символом $D_{\infty h}$ в обозначениях Шенфлиса.

Двойственная природа нематической фазы (похожа на жидкость, но оптически одноосна) наиболее ярко проявляется в *спектре ядер-*

---

[1]) См. также [61*].— *Прим. ред.*

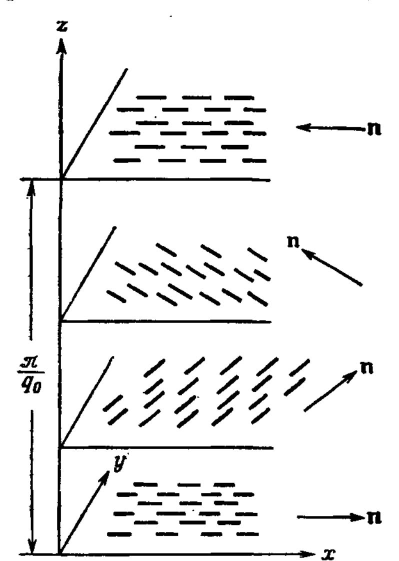
ного магнитного резонанса (ЯМР). Одноосная симметрия вызывает определенное расщепление линий (которое отсутствует в обычной изотропной жидкой фазе). С другой стороны, линии относительно узкие; это обусловлено быстрым молекулярным движением и является естественным следствием текучести. Некоторые приложения этих измерений ЯМР обсуждаются в гл. 2 и 5.

1.3.2. Холестерики: искаженная форма нематической фазы

Если растворить в нематической жидкости *хиральные* (т. е. отличающиеся от своего зеркального изображения) молекулы, то окажется, что в структуре появится спиральное искажение. Такое же искажение возникает у чистого эфира холестерина (он тоже является хиральным). Поэтому спиральная фаза называется *холестерической*.

1.3.2.1. Спиральная структура

Локально[1]) холестерик очень похож на нематическое вещество. Здесь также отсутствует дальний порядок в расположении центров тяжести, а молекулы преимущественно ориентированы вдоль



Фиг. 1.4. Расположение молекул в *холестерической* мезофазе.

Для удобства изображены последовательные плоскости, но это не имеет какого-либо специального физического смысла.

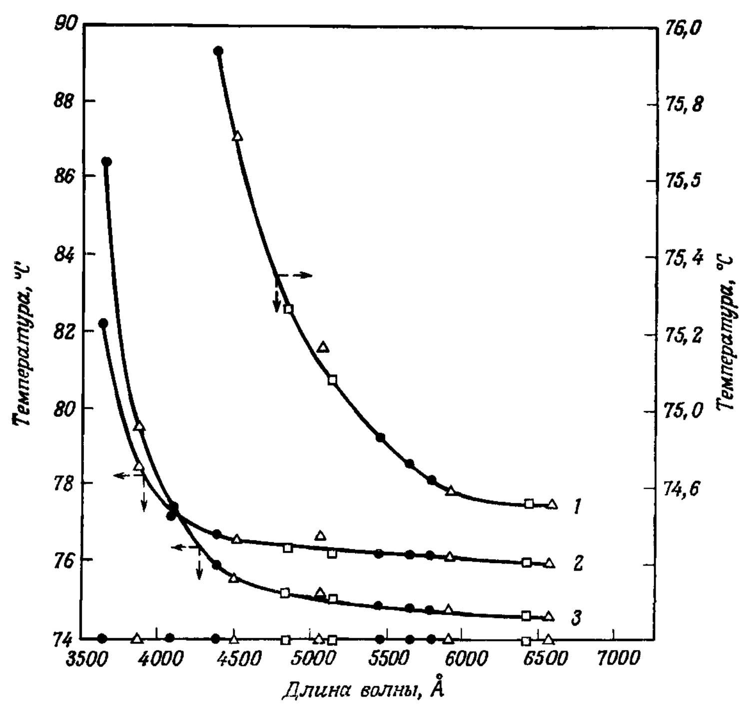
оси, направленной по директору **n**. Однако **n** не имеет постоянного направления в пространстве. Возникающая конформация, которая показана на фиг. 1.4, является спиральной. Если обозначить

[1]) На расстояниях порядка длины молекулы.— *Прим. ред.*

ось спирали через z, то $\mathbf{n}$ будет иметь следующие компоненты:

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi),$$
$$n_y = \sin(q_0 z + \phi), \qquad (1.1)$$
$$n_z = 0.$$

И направление оси спирали, и величина ϕ произвольны; мы встречаемся здесь с другим типом нарушенной симметрии. Структура



Фиг. 1.5. Соотношение между шагом спирали и температурой у типичных холестериков.

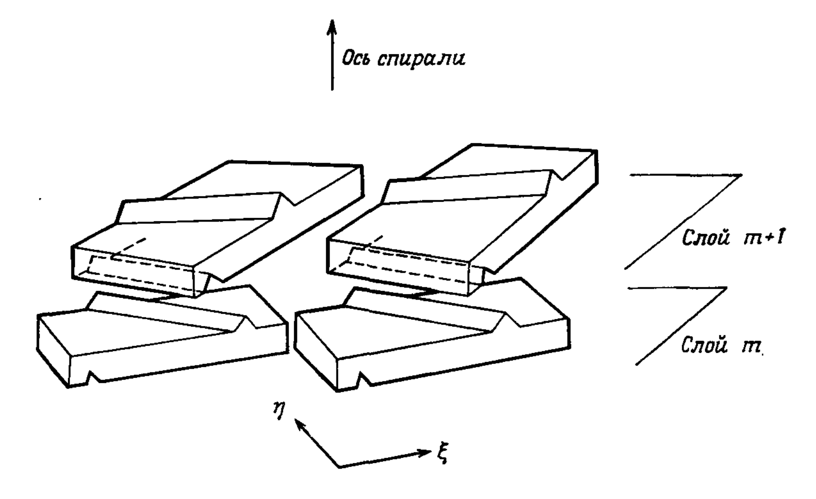
По горизонтальной оси отложена длина волны видимого света для брэгговского отражения от спиральной структуры, равная шагу, умноженному на показатель преломления $\bar{n} \sim 1{,}5$ [27]. *1* — холестерилнонаноат 74 — 76° С; *2* — холестерилдеканоат; *3* — холестерилнонаноат.

периодична по z, и (поскольку $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ опять эквивалентны) пространственный период L составляет половину шага спирали:

$$L = \frac{\pi}{|q_0|}. \qquad (1.2)$$

Типичное значение L около 3000 Å, т. е. гораздо больше размера молекул. Поскольку L сравнимо с длиной волны света в видимом диапазоне, периодичность приводит к брэгговскому рассеянию света. Оптические эффекты будут обсуждаться в гл. 6.

Как величина, так и знак q_0 имеют определенный смысл. Знак различен для левых и правых спиралей; в данном образце при данной температуре всегда возникают спирали одного и того же знака. Если изменить температуру T, меняется q_0 (фиг. 1.5). В некоторых случаях $q_0(T)$ может даже изменить знак при определенной температуре T^*. Это интересный случай: 1) оказывается, что при $T = T^*$ вещество ведет себя как обычный нематик; 2) когда мы проходим температуру T^*, то обнаруживаем, что физические свойства,



Фиг. 1.6. Неправильная модель холестерической мезофазы.

В модели предполагается, что молекулы почти плоские и положены стопкой друг на друга так, что образуется спиральная структура. Основным в этой модели является предположение о том, что молекулы образуют четко определенные *слои*, перпендикулярные оси спирали. На самом же деле плоскости молекул могут свободно вращаться вокруг локальной оптической оси (ось ξ на фигуре).

такие, как теплоемкость и т. п., меняются плавно. Свойства 1 и 2 показывают, что (как впервые заметил Фридель [23]) локальные расположения молекул в нематическом и холестерическом состояниях действительно очень похожи.

В опубликованной литературе спираль холестерика иногда изображается как на фиг. 1.6, т. е. в виде стопы плоских полосок в плоскостях, параллельных (xy). В этой модели локальная оптическая симметрия не одноосная, а двуосная (с осями ξ, η и z). Однако это потребовало бы слишком большого различия (в молекулярном масштабе) между нематическим и холестерическим состояниями и противоречило бы предыдущему разделу, так что фиг. 1.6 неправильна [1]).

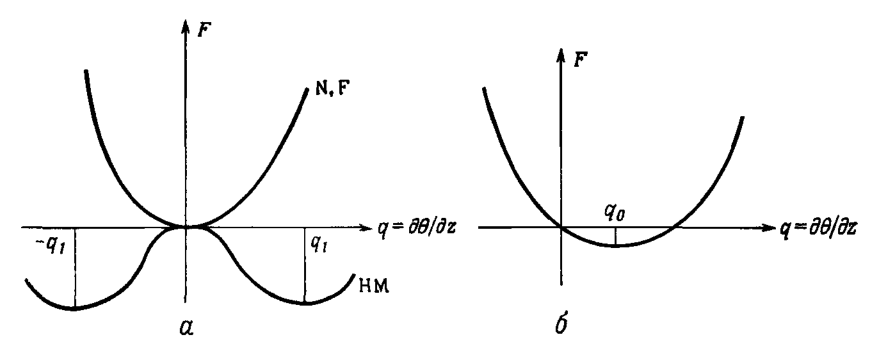
[1]) Если быть более точным, разница показателей преломления в направлениях ξ и η самое большее порядка $q_0 a$ (где a — размер молекулы), т. е. порядка 10^{-4}.

1.3.2.2. Холестерики встречаются только в нерацемических системах

Рассмотрим общую закрученную структуру $n_x = \cos\theta(z)$, $n_y = \sin\theta(z)$ и найдем вид свободной энергии (на единицу объема) как функции кручения:

$$q = \frac{\partial\theta}{\partial z}.$$

1) Для веществ, у которых правая и левая формы неразличимы, график $F(q)$ должен быть симметричным: $F(-q) = F(q)$. При этом имеются две возможности (фиг. 1.7,*а*).



Фиг. 1.7. Изменение свободной энергии при кручении для различных физических систем.

а — системы, в которых правая и левая формы неразличимы. Кривая N, F относится к нематику и ферромагнетику (минимум энергии при нулевом кручении). Кривая НМ относится к магнетику с геликоидальной структурой; *б* — системы, в которых правая и левая формы различаются, как в истинном холестерике.

Минимальное значение F достигается при $q = 0$; это соответствует нематикам. В противоположном случае у F имеются два симметричных минимума при $q = \pm q_1$. При этом возникал бы аналог геликоидальной магнитной структуры, наблюдаемой в некоторых редкоземельных металлах [28]. Однако из случая магнитной структуры мы знаем, что такие побочные минимумы могут возникать, только если взаимодействие распространяется на соседей, *следующих за ближайшими*. Не похоже, чтобы это происходило с нашими молекулами, у которых взаимодействие (контактное отталкивание и притяжение Ван-дер-Ваальса) является короткодействующим. И действительно, в настоящее время в жидких кристаллах не найдено спиралей этого типа.

2) Если молекулы, составляющие вещество, отличаются от своего зеркального изображения, то график $F(q)$ несимметричен (фиг. 1.7,*б*): минимум не приходится на $q = 0$ и оптималь-

ное кручение q_0 отлично от нуля [1]). Это и соответствует действительной ситуации в холестериках.

Таким образом, нематики и холестерики являются двумя подклассами одного семейства, причем справедливы следующие правила соответствия:

Рацемические или ахиральные системы → нематики N.

Системы, отличные от своего зеркального изображения →
→ холестерики N*.

В заключение сделаем замечание о порядках величин. Экспериментально определенная величина естественного кручения в молекулярном масштабе всегда мала ($q_0 a \sim 10^{-2}$ или 10^{-3}, где a — длина молекулы). Это означает, что в целом стерическое различие между молекулой и ее зеркальным изображением довольно мало. Например, если рассмотреть трехмерную модель эфира холестерина (фото 1), мы найдем, что его форма не очень отличается от простого стержня и, таким образом, близка к своему зеркальному изображению

1.4. Смектики

Смектики (от греческого σμηγμα — мыло) — это название, которое Фридель дал определенным мезофазам с механическими свойствами, напоминающими свойства мыл. Со структурной точки зрения все смектики *слоистые* с четко определенным расстоянием между слоями, которое можно измерить с помощью дифракции рентгеновских лучей [2]). Смектики более упорядочены, чем нематики [3]). Для данного вещества смектическая фаза всегда возникает при температурах, более низких, чем нематическая. Фриделю был известен только один тип смектиков — тип, который теперь называется смектиком А. Однако начиная с нескольких очень старых работ Форландера становилось ясно, что имеется много различных видов смектиков, дающих разнообразные макроскопические текстуры, легко различающиеся при оптическом наблюдении. Это привело к весьма полезной классификации [29—31], проведенной школой в Галле (ГДР) [4]). Три основных типа в этой классификации определяются буквами А, В и С.

---

[1]) За исключением «случайных» точек, таких, как обсуждавшийся выше случай $T = T^*$.

[2]) Первые указания на существование слоев были получены в опытах с рентгеновскими лучами Е. Фриделем [59] — сыном Ж. Фриделя.

[3]) Недавно найдено [62*], что монотропная смектическая фаза образуется в смеси соединений, которые в индивидуальном виде образуют энантиотропные нематические фазы.— *Прим. ред.*

[4]) Другой подход к классификации смектиков см. в [63*].— *Прим. ред.*

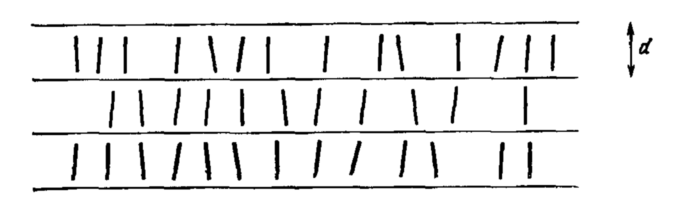
1.4.1. Смектики А

Картина расположения молекул в смектике А показана на фиг. 1.8. Основные характеристики следующие:

1) Слоистая структура с толщиной слоев, близкой к полной длине молекул.

2) Внутри каждого слоя центры тяжести не обладают дальним порядком; каждый слой представляет собой двумерную жидкость.

Совместно свойства 1 и 2 определяют замечательный тип одномерного упорядочения, который на самом деле является совершенно особенным (см. гл. 7).



Фиг. 1.8. Расположение молекул в смектике А.

3) Система является *оптически одноосной* с оптической осью Oz, перпендикулярной плоскости слоев. Предположение о полной симметрии вращения относительно Oz не противоречит всем известным данным.

4) Направления z и $-z$ эквивалентны по крайней мере во всех известных в настоящее время случаях.

Свойства 3 и 4 приводят к симметрии D_∞ в обозначениях Шенфлиса. Отметим разницу между нематиками ($D_{\infty h}$) и смектиками А (D_∞). Мы видели ранее, что, если вещество, которое отличается от своего зеркального изображения, попытаться ввести в нематическую фазу, последняя исказится и превратится в холестерик. Для смектика А такого искажения не найдено. Как мы увидим в гл. 7 (стр. 340), требование постоянства расстояния между слоями налагает условие $\operatorname{rot} \mathbf{n} = 0$ на все макроскопические деформации смектика. Спиральное расположение, описываемое уравнением (1.1), приводит к условию $\operatorname{rot} \mathbf{n} = -q_0\mathbf{n} \neq 0$ и, следовательно, запрещено. Многие эфиры холестерина при понижении температуры превращаются фактически в смектики А.

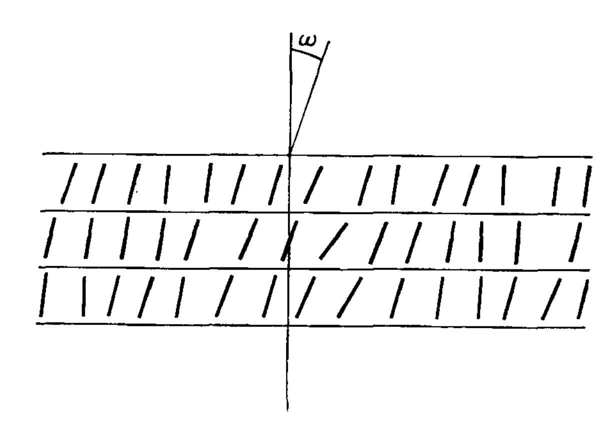
1.4.2. Смектики С

Структура смектиков С определяется следующим образом:

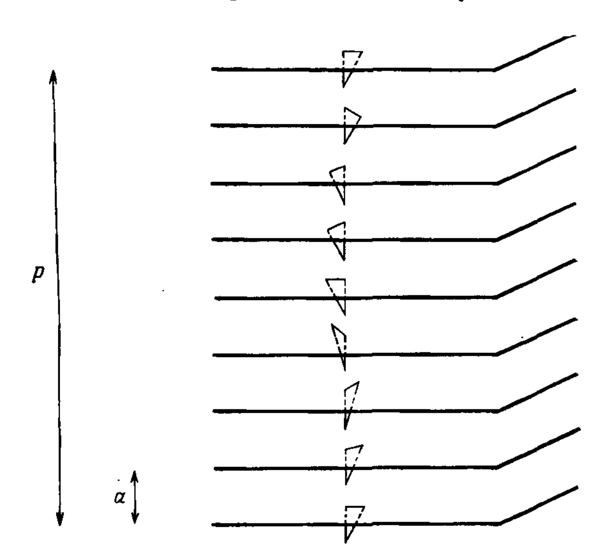
1) Каждый слой по-прежнему остается двумерной жидкостью.

2) Вещество является оптически двуосным [32, 33].

Наиболее естественная (хотя и неоднозначная) интерпретация этих особенностей состоит в предположении, что в смектике C длинные оси молекул наклонены по отношению к нормали z к слоям (фиг. 1.9). Эта интерпретация подтверждается рядом экспериментов по рентгеновской дифракции, которые дают толщину слоя $d = l \cos \omega$, где l — длина молекулы, а ω — угол на-



Фиг. 1.9. Наклонное расположение молекул в смектике C.



Фиг. 1.10. Кручение, вызываемое в смектике C присутствием хиральной примеси.

Шаг спирали p много больше расстояния между слоями (как правило, $p/a \sim 10^3$). Заметим, что p не должно точно совпадать с целым кратным a.

клона. Заметим, что если молекулы наклонены в плоскости (x z), то главными осями тензора диэлектрической восприимчивости будут два ортогональных направления в плоскости (xz) и направление y.

3) Простая структура смектика С, описанная в разд. 1 и 2, получается, только если молекулы вещества оптически неактивны или если смесь рацемическая.

Если мы добавим к смектику С оптически активные молекулы, то структура исказится: направление наклона будет прецессировать вокруг оси z и возникнет спиральная конфигурация С* (см. фиг. 1.10) [33, 34].

Снова предполагая, что сегнетоэлектричества нет, мы видим, что элементами симметрии смектика С являются ось второго порядка (y) и перпендикулярная к ней плоскость (xz), что соответствует точечной группе C_{2h}.

1.4.3. Смектики В

В смектиках А и С каждый слой ведет себя как двумерная жидкость. Напротив, в смектике В слои обнаруживают периодичность и жесткость двумерного твердого тела. Здесь наблюдаются отражения рентгеновских лучей, соответствующие упорядоченности *внутри* каждого слоя. Слои не очень гибкие. Под микроскопом в текстуре фазы В (в так называемой мозаичной текстуре) видны области, внутри которых слои совершенно плоские (см. фиг. 7.5). Этот случай резко отличается от смектиков А и С, где большинство наблюдаемых структур обладает сильно искривленными слоями.

Таким образом, фазы В являются наиболее упорядоченными из трех основных смектических фаз. Действительно, если какое-то вещество может существовать во всех трех фазах, то последовательность их появления такова, что

$$\underset{T\ \text{возрастает}\ \longrightarrow}{\mathrm{S} \rightleftharpoons \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} \rightleftharpoons \mathrm{A},}$$

где S — твердая фаза. Типичным веществом, имеющим все перечисленные фазы, является терефтал-бис-(n-бутиланилин) (ТББА), имеющий формулу

у него наблюдаются следующие значения температур перехода (в градусах Цельсия) [1]):

$$\mathrm{S} \underset{113}{\rightleftharpoons} \mathrm{B} \underset{144}{\rightleftharpoons} \mathrm{C} \underset{172}{\rightleftharpoons} \mathrm{A} \underset{200}{\rightleftharpoons} \mathrm{N} \underset{236}{\rightleftharpoons} \mathrm{I}^{2)}.$$

Разница на микроскопическом уровне между смектической фазой B и твердым телом пока еще не ясна. Были предложены различные модели, которые мы обсудим в гл. 7. Что касается симметрии, заметим, что у смектика B имеются по крайней мере две подгруппы, которые можно назвать B_A (молекулы перпендикулярны плоскости слоя) и B_C (молекулы наклонены к плоскости слоя). Примеры обеих подгрупп наблюдаются в природе.

1.5. Другие мезоморфные фазы

Мы ограничились основными типами мезоморфных термотропных мезофаз. Ясно, однако, что рассмотрение только симметрии должно было бы дать гораздо больше фаз. Более общее обсуждение, проведенное недавно и основанное на рассмотрении с помощью теории групп, содержится в обзорах [36, 37]. С экспериментальной точки зрения важно отметить хотя бы следующие семейства.

1.5.1. «Экзотические» смектики

Кроме простых типов A, B и C, описанных выше, термотропные смектики могут быть и более сложных типов, которые были названы школой в Галле типами D, E, F, G. Еще один тип H был введен де Ври [38] на основе рентгенографических данных, но оказалось, что он смешивается со смектиком B [39] [3]).

Фаза E обладает некоторым порядком в расположении молекул внутри каждого слоя [40], она может быть искаженной фазой B [4]).

У фазы F наблюдаются текстуры, напоминающие смектик C, а в фазе G видны «мозаики», похожие на смектик B. Причина, побудившая Демуса и др. [41] классифицировать, например, фазу G отдельно от B, основана, по сути дела, на систематическом отсутствии смешиваемости. Чтобы разъяснить это, напомним правило, которое используется для классификации.

---

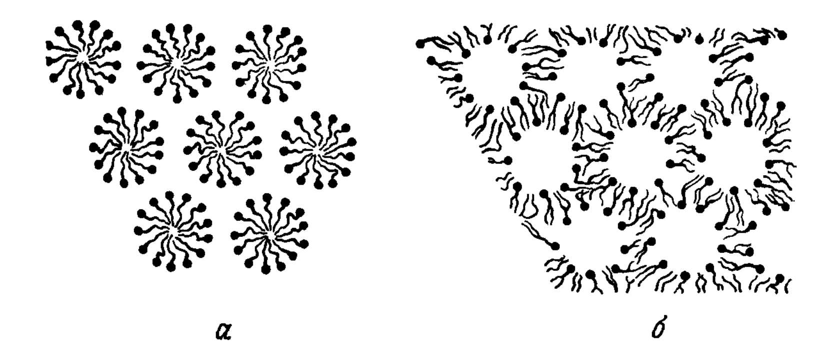
[1]) Недавно было найдено, что у ТББА есть еще две другие жидкокристаллические фазы при относительно низких температурах [60].

[2]) Здесь и в дальнейшем I — изотропная жидкая фаза.— *Прим. ред.*

[3]) В смектиках H центры тяжести молекул в слоях расположены в узлах двумерной решетки, а длинные оси молекул наклонены к плоскостям слоев [64*].— *Прим. ред.*

[4]) Фаза F оптически одноосная, а фаза G — двуосная [65*].— *Прим. ред.*

Если два вещества X и Y имеют одну и ту же текстуру и смешиваются, сохраняя эту текстуру, в любых пропорциях, их относят к одной группе. Если они не смешиваются в любых соотношениях, в принципе нельзя сделать никакого заключения. Однако, если найдена подгруппа Y_1, Y_2 . . . Y_p веществ, в каждой из которых наблюдается текстура B, и все они смешиваются между собой, но ни одна из них не смешивается с B, заманчиво объединить их в новый класс G. Однако различие, которое определяется при таком способе, может отражать разницу в молекулярных размерах или форме групп G и B, которая достаточна, чтобы воспрепятствовать смешиваемости, а не фундаментальную разницу в симметрии фаз B и G с одной и той же текстурой. И действительно, это влияние размера или формы должно быть особенно важным в сильно упорядоченных фазах, как оно важно в обычных твердых телах (это специально подчеркивалось Шоттом [1]). Таким образом, сейчас нельзя быть вполне уверенным, что группы F и G действительно должны рассматриваться как новые фазы.



Фиг. 1.11. Два примера гексагональной системы стержней.
а — липид в воде; *б* — вода в липиде.

С фазой D дело обстоит совершенно иначе: она обладает кубической симметрией. На полидоменных образцах [40] были получены некоторые данные по дифракции рентгеновских лучей. Одну из моделей фазы D можно построить следующим образом. Начнем изгибать плоские слои смектика и получим, например, концентрические цилиндры или концентрические сферы. Используя получившиеся стержни или шарики в качестве строительных блоков, упакуем их в кубическую решетку. Структура такого типа действительно наблюдается в кубических фазах систем мыло — вода [21, 22]. Фаза D может быть их аналогом для термотропных систем.

[1]) В выступлении на совещании по физике жидких кристаллов, Понт-а-Муссон (1971).

1.5.2. Дальний порядок в системе длинных стержней

В растворах полимеров с большими стержневидными молекулами [17—20], а также для некоторых фаз мыл обнаруживаются системы рентгеновских рефлексов, указывающие на гексагональную упаковку стержней. Это соответствует двумерному порядку (фиг. 1.11). Франк предложил для этих фаз название *канонические* (от греческого κανων — стержень). Более детальное исследование этих систем затруднено сложностью получения монокристаллов.

Полезный краткий список мезоморфных переходов с указанием природы фазы, температуры перехода и скрытой теплоты приведен в обзоре Заупе [42]. Сводка всех мезогенов, открытых до 1960 г., составлена Кастом [43]. Последние данные в виде таблиц приведены в книге [44].

1.6. Замечательные особенности жидких кристаллов

У жидких кристаллов необычные оптические свойства. Нематики и смектики А — оптически одноосные кристаллы. Холестерики вследствие периодичности их структуры дают брэгговские отражения в видимой области. В нематиках и холестериках носителем свойств является жидкость (легко деформируемая среда), поэтому они чрезвычайно чувствительны к *внешним возмущениям*.

Шаг спирали в холестериках и, следовательно, длина волны света, испытывающего брэгговское отражение, зависят от температуры. Поэтому цвет вещества может резко изменяться в температурном интервале в несколько градусов. Это используется в ряде приложений: для нахождения горячих точек в микроцепях [45], локализации переломов и опухолей у человека [46], визуализации изображения в инфракрасных лучах [47] и т. д. Работы [48, 49] могут служить введением в эту область [1]).

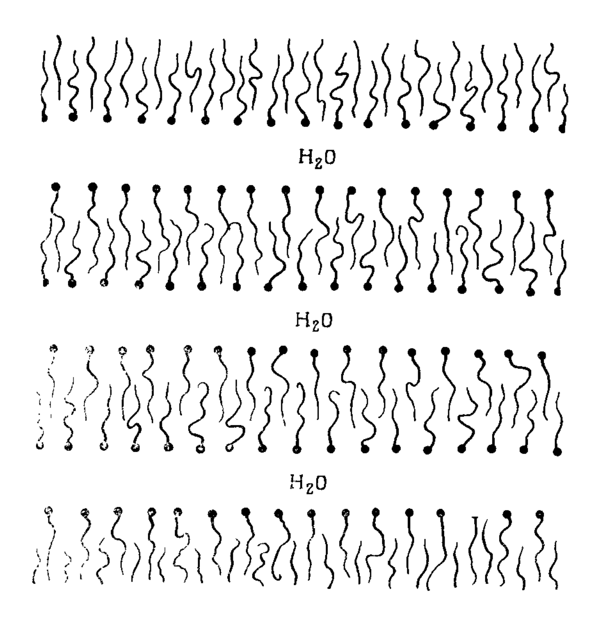
Шаг спирали также чувствителен к другим воздействиям, таким, как давление, химический состав и т. д. Например, был разработан метод визуализации изображений в ультрафиолетовых лучах, основанный на возникающем в результате фотохимической реакции изменении шага спирали [50].

И нематики, и холестерики очень чувствительны к внешним полям. Первые эффекты, обусловленные влиянием магнитного поля, были найдены уже давно группами советских ученых под руководством В. К. Фредерикса и В. Н. Цветкова [51, 52] [2]). Однако совсем недавно было открыто много новых магнитных явлений.

---

[1]) Обзор применений холестериков в оптоэлектронике см. в [66*].— *Прим. ред.*

[2]) См. также более ранние работы [67*, 68*].— *Прим. ред.*



Фиг. 1.12. Ламеллярная фаза мыл («мыльных ядер»).
То, что показано здесь, соответствует «разжиженным» алифатическим цепям; предполагается также, что в среднем цепи перпендикулярны слоям.

Эффекты, обусловленные электрическим полем, более сложны, поскольку на них влияют примесные носители заряда и электрохимические явления, однако они очень ярко проявляются и важны для приложений, в частности для *систем дисплеев*. Жидкокристаллические пленки недороги, работают при низком напряжении и малой мощности. Они часто могут действовать при солнечном свете, поскольку модулируют *отраженный* свет, включая и солнечный, и таким образом обеспечивают хороший контраст. Ряд ссылок на приборы с жидкокристаллическими дисплеями приведен в работах [53—57] [1]).

По этой причине начиная с 1965 г. быстро рос интерес к нематикам и холестерикам. Смектические мезофазы из-за их большей вязкости привлекали техников меньше. Однако количество работ по смектикам также постоянно растет в связи с различными приложениями.

1. Физика детергентов. Как уже упоминалось, мыла и неионные детергенты обладают целым рядом замечательных мезофаз. Например, так называемые мыльные ядра образуют ламеллярную фазу с чередующимися слоями воды и липида (фиг. 1.12).

[1]) О применении нематиков в электронике см. в [69*, 71*, 72*].— *Прим. ред.*

2. Биофизика мембран. Биологические мембраны — это тонкие (~80 Å) листки иэ липидов и белков. Они играют ключевую роль во многих жизненных процессах, но об их структуре известно мало. Большая часть физических экспериментов (например, ЯМР) не может быть осуществлена на отдельной мембране, поскольку она содержит слишком мало вещества. Однако можно создать модельную систему из липидов и воды или даже из липида, белка и воды [58], имеющую ламеллярную (слоистую) структуру. Предполагается, что каждый отдельный слой будет в некотором смысле аналогом мембраны. Можно использовать достаточно большие образцы объемной фазы этого типа, чтобы проводить точные физические исследования [1]).

3. Недавно было обнаружено, что смектики А очень чувствительны к тепловым и механическим возмущениям. В будущем это может привести к ряду интересных приложений.

4. Далее, текстуры и дефекты смектической фазы очень интересны и поняты только частично.

Итак, в целом жидкие кристаллы найдут, вероятно, ряд приложений в следующем десятилетии. Кроме того, с более фундаментальной точки зрения само существование мезофаз поднимает ряд интереснейших вопросов статистической механики и гидродинамики. Некоторые из них мы обсудим в следующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gray G. W.*, Molecular structure and the properties of liquid crystals, Academic Press, London, 1962.
2. *Gray G. W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 127 (1969).
3. *Gray G. W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 161 (1973).
4. *Brown G. H.*, *Shaw G. H.*, Chem. Rev., 57, 1049 (1957).
5. Liquid crystals and plastic crystals, eds. Gray G., Winsor P., Vols. 1, 2, Ellis Horwood, Chichester, 1974.
6. *Kelker H.*, *Scheurle B.*, Angew. Chem. (Int. edn.), 8, 884 (1969).
7. *Flannery B.*, *Haas W.*, Journ. Phys. Chem., 74, 3611 (1970).
8. *Kelker H.*, Angew. Chem. (Int. edn.), 9, 962 (1970).
9. *Van der Ween J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 291 (1972).
10. *Strasser R. S.*, *Pohl L.*, Tetrahedron Lett., 22, 1921 (1971).
11. *Young W. R.*, *Haller I.*, *Aviram A.*, IBM Journ., 15, 41 (1971).
12. *Young W. R.*, *Haller I.*, *Aviram A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 311 (1972).
13. *Young W. R.*, *Aviram A.*, *Cox R. J.*, Angew. Chem. (Int. edn.) 10, 410 (1971).

---

[1]) Аналогично для выполнения экспериментов с ориентированными молекулами оказываются полезными гексагональные фазы некоторых стержнеподобных молекул (например, нуклеиновых кислот), хотя в то же время в них еще содержится количество воды, достаточное для сохранения биологического действия.

14. *Malthete J.*, *Leclerq M.*, *Garabd J.*, *Billard J.*, *Jacques J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 133 (1973).
15. *Gray G.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1, 337 (1975).
16. *Benoit H.*, *Freund L.*, *Spach G.*, в книге: Poly-α-amino-acids,, ed. Fasman G., Vol. 1, Dekker, New York, 1967, p. 105.
17. *Robinson C.*, Disc. Faraday Soc., 25, 29 (1958).
18. *Robinson C.*, в книге: Proceedings of the Kent conference on liquid crystals (1965), eds. Brown G. Dienes G., Labes M., Gordon and Breach, New York, 1966, p. 147.
19. *Saludjan P.*, *Luzzati V.*, в книге: Poly-α-amino-acids, ed. Fasman G., Vol. 1, Dekker, New York, 1967, p. 157.
20. *Luzzati V.*, Progr. Nucl. Acid Res., 1, 347 (1963).
21. *Luzzati V.*, в книге: Biological membranes, ed. Chapman, Academic Press, New York, 1968.
22. *Skoulios A.*, Adv. Colloid Interface Sci., 1, 79 (1967).
23. *Friedel G.*, Ann. Phys., 18, 273 (1922).
24. *Чистяков И. Г.*, УФН, 89, 563 (1966).
25. *Brown G. H.*, *Doane J. W.*, *Neff V. D.*, C.R.C. Crit. Rev. Solid-state Sci., 1, 303 (1970).
26. *Mattis D. C.*, The theory of magnetism, Harper, New York, 1966.
27. *Fergason J.*, *Goldberg N.*, *Nadalin R.*, Mol. Cryst., 1, 315 (1966).
28. *Herpin A.*, Théorie au magnétisme, Presses Universitaires de France, Paris, 1968.
29. *Sackmann H.*, *Demus D.*, Mol. Cryst., 2, 81 (1966).
30. *Sackmann H.*, *Demus D.*, Fortsch. chem. Forsch., 12, 394 (1969).
31. *Demus D.*, Z. Chem., 15, 1 (1975).
32. *Taylor T. R.*, *Fergason J.*, *Arora S. L.*, Phys. Rev. Lett., 24, 359 (1970).
33. *Taylor T. R.*, *Fergason J.*, *Arora S. L.*, Phys. Rev. Lett., 25, 722 (1970).
34. *Helfrich W.*, *Oh C. S.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 14, 289 (1971)
35. *Urbach W.*, *Billard J.*, Compt. rend., 274, 1287 (1972).
36. *Boccara N.*, Ann. Phys., 76, 72 (1973).
37. *Goshen S.*, *Mukamel D.*, *Shtrinkman S.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 31, 171 (1975).
38. *De Vries A.*, *Fishel D. L.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 311 (1972).
39. *Billard J.*, *Urbach W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst. (в печати).
40. *Diele S.*, *Brand P.*, *Sackmann H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst: 17, 163 (1972).
41. *Demus D.*, *Diele S.*, *Klapperstruck M.*, *Link V.* *Zaschke H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 161 (1971).
42. *Saupe A.*, Angew. Chem. (English edn.), 7, 97 (1968).
43. *Kast W.*, в книге: Landolt-Bornstein (6th edn.), Vol. II, part 2a, 1960, p. 266.
44. *Demus D.*, *Demus H.*, *Zaschke H.*, Flüssige Kristalle in Tabellen, Deutscher Verlag für Grundstaff Industrie, Leipzig, 1974.
45. *Kopp U.*, Prakt. Metallogr., 9, 370 (1972).
46. *Gautherie M.*, Journ. Phys. (Fr.) 30, Suppl. C4, 122 (1969).
47. *Ennulat R.*, *Fergason J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 149 (1971).
48. *Fergason J.*, Scient. Am., 211, 77 (1964). (Имеется перевод в сб. «О чем думают физики», вып. 7, «Наука», М.. 1972, стр. 127.)
49. Fergason J., Mol. Cryst., 1, 309 (1966).
50. *Haas W.*, *Adams J.*, *Wysocki J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 371 (1969).
51. *Фредерикс В.*, *Золина В.*, ЖРФХО, сер. физ., 62, 457 (1930).
52. *Цветков В* , *Сосновский А.*, ЖЭТФ, 13, 353 (1943).
53. *Williams R.*, Journ. Chem. Phys., 39, 384 (1963).
54. *Heilmeier G. H.*, *Zanoni J.*, *Barton L.*, Proc. IEEE, 56, 1162 (1968). (Имеется перевод: ТИИЭР, 56, 24, 1968.)
55. *Heilmeier G. H.*, *Zanoni J.*, *Barton L.*, IEEE Trans, Electron, Dev., ED-17, 22 (1970).

56. *Van Raulte J.*, Proc. IEEE, 56, 2146 (1968). (Имеется перевод: ТИИЭР, 56, 55, 1968.)
57. *Orsay Group on liquid crystals*, La Recherche, 12, 433 (1971).
58. *Gulik-Krzywicki T.*, *Schechter E.*, *Luzzati V.*, *Faure M.*, Biochemistry and biophysics of mitochondrial membranes, eds. Arzone C. F. et al., Academic Press, New York, 1972, p. 241.
59. *Friedel E.*, Compt. rend., 180, 269 (1925).
60. *Doucet J.*, *Levelut A. M.*, *Lambert M.*, Phys. Rev. Lett., 32, 301 (1974).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА [1])

61*. *Вонсовский С. В.*, Магнетизм, «Наука», М., 1971.
62*. *Вайнштейн Б. К.*, *Чистяков И. Г.*, *Майдаченко Г. Г.*, *Гусакова Л. А.*, *Белиловский В Д.*, *Чайковский В. М.*, *Вистинь Л. К.*, *Чумакова С. П.*, ДАН СССР, 220, 1349 (1975).
63*. *De Vries A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 337 (1973).
64*. *De Vries A.*, Journ. Chem. Phys., 61, 2367 (1974).
65*. *Billard J.*, Compt. rend., 280B, 573 (1975).
66*. Cholesteric liquid crystals: their technology and applications, Locus, 1975
67*. *Фредерикс В.*, *Репьева А.*, Z. Phys., 42, 532 (1927).
68*. *Репьева А.*, *Фредерикс В*, ЖРФХО, сер. физ., 59, 183 (1927).
69*. *Williams E. L.*, Liquid crystals for electronic devices, Park Ridge, New York, 1974.
70*. Lyotropic liquid crystals. NMR. Basic principles and progress, eds. P. Diehl, E. Fluck, S. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, 1975.
71*. Liquid crystals and their applications, ed. Th. Kallard, Optozonic Press, New York, 1975.
72*. *Meier G.*, *Sackmann B.*, *Grabmaier J. G.*, Applications of liquid crystals, Springer Verlag, Berlin, 1975.

[1]) Здесь и далее дополнительная литература составлена редактором перевода.— *Прим. ред.*

2

ДАЛЬНИЙ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В НЕМАТИКАХ

Когда ты думаешь, не чувствуешь ли ты, что ты тайком приводишь нечто в беспорядок?

ПОЛЬ ВАЛЕРИ

2.1. Определение параметра порядка

Симметрия нематической фазы ниже, чем высокотемпературной изотропной жидкости. Качественно это можно выразить, говоря, что нематическая фаза более упорядочена. Чтобы выразить это количественно, мы должны определить параметр порядка, который отличен от нуля в нематической фазе, но исчезает (вследствие симметрии) в изотропной фазе. В некоторых физических системах адекватный выбор параметра порядка очевиден. Например, в ферромагнетике параметром порядка является намагниченность **M** — вектор с тремя независимыми компонентами M_α. В нематической фазе выбор менее тривиален, и поэтому мы должны последовательно рассмотреть несколько подходов.

2.1.1. Микроскопическое приближение

2.1.1.1. Простые стержни

Твердые стержни — это простейший тип объектов, для которых возможно нематическое поведение. Направим единичный вектор **a** вдоль оси отдельного стержня. Предположим, что стержни обладают полной симметрией вращения относительно **a**. Направление оси нематика **n** (т. е. среднее направление осей молекул) выбрано в качестве оси z прямоугольной (x, y, z) лабораторной системы координат. Будем определять вектор **a** его полярными углами θ и ϕ, где

$$a_x = \sin\theta\cos\phi,$$
$$a_y = \sin\theta\sin\phi,$$
$$a_z = \cos\theta.$$

Упорядочение длинных осей стержней можно описать функцией распределения $f(\theta, \phi)\, d\Omega$ [дающей вероятность нахождения

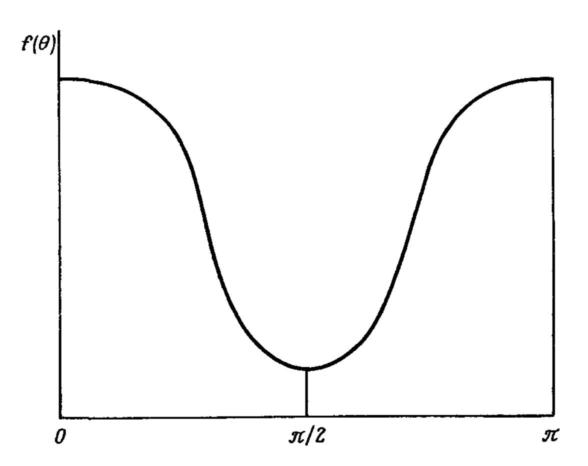
стержня в малом телесном угле $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ вокруг направления (θ, ϕ)].

Из обсуждения в гл. 1 мы знаем, что в обычных нематиках

1) $f(\theta, \phi)$ независимо от ϕ (фаза обладает полной симметрией вращения относительно $\mathbf{n}$); (2.1)

2) $f(\theta) \equiv f(\pi - \theta)$ (направления $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ эквивалентны).

Общий вид $f(\theta)$ показан на фиг. 2.1.



Фиг. 2.1. Функция распределения $f(\theta)$ для системы стержней в нематической фазе.

$f(\theta)$ велико при θ, равном 0 и π (т. е. для молекул, параллельных оптической оси), и мало для $\theta \simeq \pi/2$.

Теперь упорядочение длинных осей желательно охарактеризовать не посредством целой функции $f(\theta)$, а лишь одним связанным с ней числовым параметром. Проще всего было бы использовать среднее

$$\langle\cos\theta\rangle = \langle\mathbf{a}\cdot\mathbf{n}\rangle = \int f(\theta)\cos\theta\, d\Omega,$$

однако эта величина тождественно равна нулю вследствие свойства 2, так что средний дипольный момент отсутствует. Следовательно, мы должны перейти к высшим мультиполям. Первый мультиполь, дающий нетривиальный результат, — это *квадруполь*. Он определяется как

$$S = \frac{1}{2}\langle(3\cos^2\theta - 1)\rangle = \int f(\theta)\,\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)/d\Omega. \qquad (2.2)$$

Например, если $f(\theta)$ имеет резкие пики около $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ (параллельное расположение), то $\cos\theta = \pm 1$ и $S = 1$. Если,

с другой стороны, $f(\theta)$ имеет пик около $\theta = \pi/2$ (перпендикулярное расположение), то $S = -{}^1/_2$[1]. Наконец, если ориентация полностью беспорядочна [$f(\theta)$ не зависит от θ], то $\langle \cos^2\theta \rangle = {}^1/_3$ и $S = 0$. Таким образом, S служит мерой упорядочения длинных осей.

2.1.1.2. Связь со спектрами ЯМР

Величину S можно извлечь из данных по ЯМР. Чтобы понять это, рассмотрим следующий упрощенный пример. Стержень содержит два (и только два) протона со спинами $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{I}_2$ ($I_1 = I_2 = {}^1/_2$). Приложено внешнее поле $\mathbf{H}$. Как мы увидим позднее, нематики обычно имеют тенденцию выстраиваться вдоль направления $\mathbf{H}$. Таким образом, в наших обозначениях $\mathbf{H}$ параллельно оси z. Каждый спин связан с внешним полем $\mathbf{H}$ и дипольным полем, создаваемым его партнером. Спиновый гамильтониан $\mathcal{H}$, описывающий это взаимодействие, имеет вид

$$\mathcal{H} = -\hbar\gamma \mathbf{H}(I_{1z} + I_{2z}) - \frac{(\hbar\gamma)^2}{d^3}\{3(\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{a})(\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{a}) - \mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2\} =$$
$$= \mathcal{H}_{\text{зееман}} + \mathcal{H}_{\text{дип}} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D, \qquad (2.3)$$

где $\hbar\gamma\mathbf{I}_1$, $\hbar\gamma\mathbf{I}_2$ — магнитные моменты, связанные со спинами $\mathbf{I}_1$ и $\mathbf{I}_2$; $\mathbf{a}$ — единичный вектор, направленный вдоль стержня; d — расстояние между протонами.

Дипольные поля удобно измерять в единицах

$$H_L = \frac{\hbar\gamma}{d^3}.$$

Величина H_L порядка 1 Гс, а соответствующая частота прецессии γH_L порядка 10^4 с$^{-1}$. В рассматриваемых жидкостях направления длинных осей молекул (вектор $\mathbf{a}$) изменяются со временем гораздо быстрее (обычно за 10^{-9} с). В этом пределе быстрого движения $\mathcal{H}_{\text{дип}}$ можно заменить его средним по ориентациям $\mathbf{a}$ значением, которое мы назовем $\mathcal{H}_D$. Для нахождения $\mathcal{H}_D$ используем средние

$$\langle a_z^2\rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}S,$$
$$\langle a_x^2\rangle = \langle a_y^2\rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{3}S,$$
$$\langle a_x a_z\rangle = \langle a_y a_z\rangle = \langle a_x a_y\rangle = 0.$$

Это приводит к следующему среднему гамильтониану:

$$\mathcal{H}_D = \Delta(-2I_{1z}I_{2z} + I_{1x}I_{2x} + I_{1y}I_{2y}), \qquad (2.4)$$

[1] Однако физически правдоподобную систему стержней, в которой преобладало бы перпендикулярное расположение, придумать трудно.

где для краткости мы положили

$$\Delta = \hbar\gamma S H_{\mathrm{L}}.$$

Поскольку спин протона равен $^1/_2$, мы имеем

$$I_{1x}^2 = I_{1z}^2 = I_{1y}^2 = \frac{1}{4} \text{ и т. д.}$$

Это позволяет нам очень просто записать гамильтониан (2.4) через полный спин $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$. Используя равенство

$$I_z^2 = (I_{1z} + I_{2z})^2 = I_{1z}^2 + I_{2z}^2 + 2I_{1z}I_{2z} = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 2I_{1z}I_{2z}$$

и аналогичные равенства для других компонент, получаем

$$\mathcal{H}_{\mathrm{D}} = \frac{1}{2}\Delta(-2I_z^2 + I_x^2 + I_y^2) + \mathrm{const}.$$

Постоянное слагаемое не дает вклада в энергетические интервалы, которые мы рассматриваем, и оно может быть опущено. Спиновый гамильтониан (2.3) сводится тогда к выражению

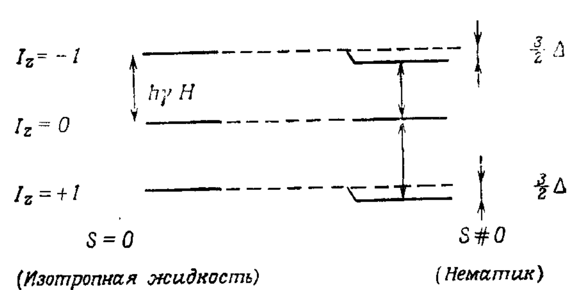
$$\overline{\mathcal{H}} = -\hbar\gamma H I_z + \frac{1}{2}\Delta(-3I_z^2 + \mathbf{I}^2). \qquad (2.5)$$

Можно показать, что $\overline{\mathcal{H}}$ коммутирует с операторами $\mathbf{I}^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2$ и I_z. Таким образом, уровни $\overline{\mathcal{H}}$ можно перенумеровать двумя квантовыми числами: числом I, таким, что $\mathbf{I}^2 = I(I+1)$, и числом I_z, меняющимся от $-I$ до $+I$ с единичными интервалами.

Для двух спинов $^1/_2$ полный спин I может принимать только два значения: $I = 0$ (синглет) или $I = 1$ (триплет). Можно показать, что синглетное состояние в экспериментах по резонансу не наблюдается. Таким образом, у нас остаются триплетное состояние и три уровня, соответствующие $I_z = -1, 0, 1$. В уравнении (2.5) слагаемое, включающее $\mathbf{I}^2$, одинаково для всех трех уровней и снова может быть опущено при обсуждении величин интервалов. Таким образом, мы приходим к дальнейшему упрощению:

$$\overline{\mathcal{H}} \to -\hbar\gamma H I_z - \frac{3}{2}\Delta I_z^2.$$

Соответствующие уровни представлены ниже:



Как показано на этой схеме, имеются два разрешенных перехода. Третий переход от $I_z = +1$ к $I_z = -1$ запрещен общими спектроскопическими правилами отбора. Это соответствует частотам

$$\omega = \gamma \left(H \pm \frac{3}{2} H_L S\right). \qquad (2.6)$$

Таким образом, при переходе от изотропной ($S = 0$) к анизотропной фазе ($S \neq 0$) резонансная линия расщепляется на $3\gamma H_L S$.

Если расстояние d между протонами фиксировано (жесткая молекула) и известно, то известно и H_L, а S может быть найдено из экспериментального значения расщепления. Эксперименты этого типа были проведены довольно давно: первые данные по ПАА были получены в 1953 г. [1]. В этом веществе имеются два типа протонов:

1. Шесть протонов метильных групп на обоих концах молекулы быстро вращаются и не дают какого-либо интересного расщепления.

2. Восемь протонов, связанных с ароматическими кольцами, распадаются на четыре пары, почти не связанные друг с другом. Эти пары показаны на следующей схеме ПАА:

В первом приближении можно пренебречь углом между a и длинной осью u молекулы. Тогда мы приходим к простой модели, описанной выше. Расстояние d равно 2,45 Å и $H_L \simeq 2{,}9$ Гс. Типичное значение S меняется от 0,4 (при высоких температурах) до 0,6 (при низких температурах). Детальные измерения такого типа проводились Заупе и др. [2]. Эти данные весьма точны, поскольку все линии узкие: сужение линии, обусловленное движением (известное для жидкой фазы [3]), найдено также и в нематиках. Общий обзор по этому вопросу содержится в [4—7] [1]).

[1]) Наиболее полный современный обзор по применению методов магнитной резонансной спектроскопии к исследованию термотропных жидких кристаллов написан Лакхерстом для коллективной монографии [71].— *Прим. ред.*

2.1.1.3. Жесткие молекулы произвольной формы [8, 9]

Пусть **a**, **b**, **c** — три ортогональных единичных вектора, связанных с молекулой. Степень упорядочения длинных осей можно определить путем естественного обобщения уравнения (2.2), введя величины

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\langle 3i_\alpha j_\beta - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}\rangle, \tag{2.7}$$

где α, $\beta = x, y, z$ — индексы, относящиеся к лабораторной системе координат; $i, j = a, b, c$, а $\delta_{\alpha\beta}$ и δ_{ij} — символы Кронекера. Скобки $\langle\ \rangle$ обозначают тепловое среднее. Величина $S_{ij}^{\alpha\beta}$ симметрична по ij и $\alpha\beta$. По отношению к любой из пар индексов S имеет нулевой след:

$$S_{ij}^{\alpha\alpha} = 0 \quad \text{и} \quad S_{ij}^{\alpha\beta} = 0 \tag{2.8}$$

(мы используем обычное обозначение, где суммирование обозначается повторением индексов $S^{\alpha\alpha} = S^{11} + S^{22} + S^{33}$). В гл. 1 мы видели, что обычная нематическая структура имеет полную симметрию вращения относительно оптической оси. Выберем ее снова в качестве оси z. Это приводит к следующим равенствам:

$$S_{ij}^{xx} = S_{ij}^{yy} \quad \text{и} \quad S_{ij}^{xy} = 0. \tag{2.9}$$

Кроме того, плоскость (xy) есть плоскость зеркального отражения этой структуры; отсюда следует, что

$$S_{ji}^{zx} = S_{ij}^{zy} = 0. \tag{2.10}$$

Таким образом, в обычной нематической структуре единственные ненулевые компоненты $S_{ij}^{\alpha\beta}$ равны

$$S_{ij}^{zz} = -2S_{ij}^{xx} = -2S_{ij}^{yy} = S_{ij}, \tag{2.11}$$

и степень упорядочения длинных осей жестких молекул описывается (3×3)-матрицей S_{ij}, симметричной и имеющей нулевой след.

Среднее дипольное взаимодействие $\overline{\mathcal{H}_{12}}$ между двумя произвольными спинами I_1 и I_2, находящимися на молекуле, можно полностью записать через S_{ij}:

$$\begin{gathered}\mathcal{H}_{12} = -\frac{\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{d^3} S_{uu}(2I_{1z}I_{2z} - I_{1x}I_{2x} - I_{1z}I_{2z}),\\ S_{uu} = \frac{1}{2}\langle 3u_z^2 - 1\rangle = \sum_{ij} S_{ij}u_iu_j,\end{gathered} \tag{2.12}$$

где **u** — единичный вектор в направлении, связывающем оба спина, и u_i — его компоненты в системе отсчета, связанной с моле-

кулой. Наоборот, по детальным спектрам ЯМР жестких молекул в нематической фазе, полученным на приборах большой разрешающей силы, мы можем в принципе реконструировать матрицу S_{ij}. На практике, однако, это часто оказывается довольно трудно сделать, поскольку на молекуле нематика много ядерных спинов и спектры сложны.

Чтобы избежать сложности, присущей тяжелым молекулам, иногда удобнее изучать специально выбранное вещество, *растворенное* в нематической фазе. Если молекулы растворенного вещества несферические, они ориентируются вдоль соседних молекул нематика, и степень этого упорядочения также можно описать матрицей $\widetilde{S}_{ij}$. Прямой связи между $\widetilde{S}_{ij}$ (для растворенного вещества) и S_{ij} (для растворителя — нематика) нет. Тем не менее $\widetilde{S}_{ij}$ дает некоторую оценку величины упорядочения длинных осей. Хорошим примером такого растворенного вещества является 1,3,5-трихлорбензол [10, 11]:

Cl
Cl
Cl
2
3
1

Это очень простое вещество. В нем содержатся три эквивалентных протона на молекулу. Если мы расположим оси молекулы, как показано выше, то матрица $\widetilde{S}$ будет диагональной. Кроме того, $\widetilde{S}_{11} = \widetilde{S}_{22}$ $(= -{}^1/_2\,\widetilde{S}_{33})$ из-за наличия оси третьего порядка [2]. Если $\mathbf{u}$ — один из трех векторов, соединяющих протоны, то $S_{uu} = \widetilde{S}_{11} = \widetilde{S}_{22}$. Обозначим этот единственный параметр через $\widetilde{S}$. Если усредненный спиновый гамильтониан трех протонов, включающий дипольное взаимодействие, выразить через $\widetilde{S}$, то он будет иметь вид

$$\begin{aligned}\overline{\mathscr{H}} &= -\gamma H\,(I_{1z}+I_{2z}+I_{3z})+\\ &+\Delta\,\{\mathbf{I}_1\cdot\mathbf{I}_2+\mathbf{I}_2\cdot\mathbf{I}_3+\mathbf{I}_3\cdot\mathbf{I}_1-3\,(I_{1z}I_{2z}+I_{2z}I_{3z}+I_{3z}I_{1z})\},\\ \Delta &= \gamma H_{\mathrm{L}}\widetilde{S}.\end{aligned}$$

Вводя полный спин, равный $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_3$, мы можем привести $\overline{\mathscr{H}}$ к очень простой форме

$$\overline{\mathscr{H}} = -\gamma H I_z + \frac{1}{2}\,\Delta\,(\mathbf{I}^2 - 3I_z^2) + \mathrm{const}.$$

Полный анализ уровней и разрешенных переходов показывает, что здесь в нематической фазе есть три резонансные частоты, и из

расщепления можно прямо найти $\tilde{S}$. Экспериментально в ряде нематических растворителей $\tilde{S}$ меняется от +0,08 до +0,10 (в зависимости от температуры). Недавний обзор работ по изучению ЯМР растворенных добавок написан Дьелем и Кетрапалем [7] [1]).

2.1.1.4. Другие методы определения параметров порядка с помощью магнитного резонанса

Кроме этих дипольных эффектов в ЯМР, для нахождения S_{ij} используют и другие эффекты, изучаемые с помощью резонансных методов: квадрупольное расщепление в ЯМР с использованием ядер со спином $I \geq 1$, таких, как ^{14}N [12] или дейтерий [13], и анизотропию зеемановского и сверхтонкого расщеплений в электронном спиновом резонансе (ЭСР) растворенных свободных радикалов [14, 15]. Последний метод имеет одно преимущество — высокая интенсивность сигнала позволяет применить метод для очень малых образцов. Однако у него есть и недостатки. Во-первых, при его использовании всегда имеют дело с ориентацией *растворенного* вещества, а не с упорядочением самой нематической матрицы. Во-вторых, предел быстрого движения, применимый к ЯМР (из-за чего можно было свести $\mathcal{H}$ к $\overline{\mathcal{H}}$), не всегда осуществляется в ЭСР. Характерные электронные частоты могут быть сравнимыми с $1/\tau_{\text{вращ}}$, в результате чего получается широкий спектр и определение S_{ij} становится неточным [2]).

2.1.2. Макроскопическое приближение

2.1.2.1. Гибкие молекулы

Часто оказывается, что у изучаемых молекул имеются гибкие части. Например, у молекул типичного нематика:

$$R-C_6H_4-A{=}B-C_6H_4-R'$$

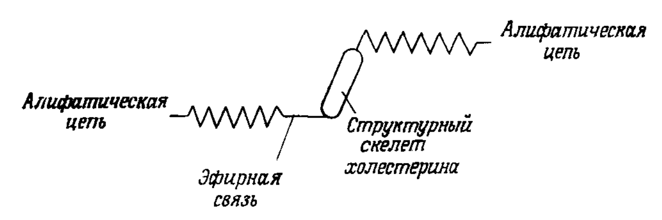
R и R′ могут представлять собой длинные алкильные цепи с гибкостью, которой уже нельзя пренебречь. Такие цепи встречаются

---

[1]) См. также [72*].— *Прим. ред.*

[2]) В последние годы методы магнитного резонанса используются как для более точного определения параметра порядка (см., например, [73*]), так и для изучения динамики упорядочения в нематической фазе (метод спинового эха [74*—76*], методы ЭПР [77*, 78*]).— *Прим. ред.*

также в эфирах холестерина:



Наконец, в лиофильных кристаллах, таких, как гидратированные мыла (по крайней мере в высокотемпературных фазах), по сути дела у молекул нет жестких частей. Во всех таких случаях для микроскопического описания степени ориентации молекул, адекватного интерпретации спектров ЯМР высокого разрешения, недостаточно одной (3 × 3)-матрицы S_{ij}. Здесь нужно большее количество параметров.

Рассмотрим, например, алифатическую цепь

$$\begin{array}{ccc} -CH_2- & CH_2- & CH_2- \\ (n-1) & (n) & (n+1), \end{array}$$

принадлежащую нематогену. Предположим для простоты, что единственное важное спин-спиновое взаимодействие — это взаимодействие между двумя протонами, связанными с одним и тем же атомом углерода. Тогда мы можем надеяться извлечь из данных ЯМР параметр $S^{(n)}$ для n-й группы CH_2, где $S^{(n)}$ соответствует упорядочению вектора, соединяющего атомы водорода, относительно оси нематика, как в уравнении (2.2). В описанных выше примерах цепь довольно короткая и одним концом прикреплена к жесткой части молекулы; тогда величины $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ и т. д. будут различны для последовательных CH_2-групп с возрастанием расстояния от точки прикрепления. Это дает в принципе очень интересный метод выяснения роли гибких цепей в конформации и устойчивости нематиков [16] [1]).

Однако для определения параметра порядка набор многих величин, таких, как $S^{(1)} \ldots S^{(n)} \ldots$ в приведенном выше примере, — это «излишняя роскошь». Поэтому нам нужно вернуться к более макроскопическому определению порядка, которое было бы применимо независимо от каких-либо допущений относительно жесткости молекулы.

---

[1]) Роль гибких цепей в нематиках хорошо видна на примере так называемых четных — нечетных эффектов: температуры просветления и многие физические свойства в зависимости от номера гомолога описываются похожими, но различными кривыми для четных и нечетных членов ряда. Попытки теоретического рассмотрения этих вопросов см. в [79*] (решеточная модель) и [80*] (теория самосогласованного поля).— *Прим. ред.*

2.1.2.2. Тензорный параметр порядка

Существует характерное различие между любыми измеряемыми макроскопическими тензорными свойствами высокотемпературной изотропной жидкости и нематической мезофазы. Например, связь между магнитным моментом **M** (обусловленным молекулярным диамагнетизмом) и полем **H** имеет вид

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta, \qquad (2.13)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$. Если поле **H** статическое, тензор χ симметричен ($\chi_{\beta\alpha} = \chi_{\alpha\beta}$). В изотропной жидкости

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta},$$

а в одноосной нематической фазе (ось z мы всегда выбираем вдоль оси нематика)

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{vmatrix}. \qquad (2.14)$$

Последние данные по $\chi_\parallel$ и среднему $\chi = {}^1/_3\,\chi_\parallel + {}^2/_3\,\chi_\perp$ собраны группой исследователей из Бордо [17, 18].

Чтобы определить параметр порядка, который исчезает в изотропной фазе, мы должны выделить анизотропную часть $Q_{\alpha\beta}$ магнитной восприимчивости

$$Q_{\alpha\beta} = G \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_\gamma \chi_{\gamma\gamma} \right). \qquad (2.15)$$

Назовем $Q_{\alpha\beta}$ *тензорным параметром порядка.* Эта величина вещественна, симметрична и имеет нулевой след. Нормировочная константа G может быть выбрана произвольно. Часто бывает удобно определить G, полагая $Q_{zz} = 1$ в полностью ориентированной системе. Здесь нужно сделать следующие замечания:

1. Выбор именно магнитной восприимчивости в качестве тензорной характеристики чисто условный. Точно так же мы могли бы использовать другую статическую функцию отклика, такую, как электрическая поляризуемость или диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\alpha\beta}$.

Другая возможность состоит в том, чтобы выразить параметр порядка через динамический тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\alpha\beta}$ (K) на некоторой стандартной частоте ω, например такой, которая соответствует желтой линии натрия. Это имеет определенное преимущество: такая величина непосредственно связана с показателем преломления, который легко измерить. Особенно точное определение параметра порядка в зависимости от температуры при использовании показателя преломления, измеренного

с помощью интерферометрии, проведено недавно для МББА [19] [1]).

Однако мы предпочли выразить Q через магнитную восприимчивость χ, поскольку связь между χ и молекулярными свойствами хорошо изучена, а соотношение между $\varepsilon_{\alpha\beta}$ и молекулярными свойствами гораздо менее ясно. К этому вопросу мы еще вернемся.

2. Наше определение параметра порядка $Q_{\alpha\beta}$ относится к более широкому классу жидких кристаллов, чем просто к нематикам. Если оси α, β выбраны так, что симметричная матрица Q становится диагональной, наиболее общая структура ее будет

$$Q_{\alpha\beta}=\begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1+Q_2) \end{vmatrix}. \qquad (2.16)$$

Это соответствует двуосному нематику — мезоморфной фазе, существование которой в настоящее время еще не доказано [2]). В обычном (одноосном) нематике диагональная форма упрощается:

$$Q_{\alpha\beta}=G\begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_\perp-\chi_\parallel) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_\perp-\chi_\parallel) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_\parallel-\chi_\perp) \end{vmatrix}, \qquad (2.17)$$

как легко видеть из уравнения (2.14). Будет ли нематик одноосным или двуосным, т. е. будет ли $Q_{\alpha\beta}$ описываться уравнением (2.16) или (2.17), зависит от структуры свободной энергии как функции $Q_{\alpha\beta}$.

2.1.2.3. Соотношение между микроскопическим и макроскопическим приближениями

Если приближенно считать, что молекулы являются жесткими, можно надеяться найти простую связь между макроскопическим тензором $\chi_{\alpha\beta}$ (или $\varepsilon_{\alpha\beta}$) и микроскопическими величинами $S_{ij}^{\alpha\beta}$, введенными через уравнение (2.7). В действительности степень нашего знания величин χ и ε неодинакова.

Магнитная восприимчивость. Поскольку магнитное взаимодействие между соседними молекулами очень мало, $\chi_{\alpha\beta}$, в разумном приближении, есть просто сумма индивидуальных восприимчивостей молекул. Назовем A_{ij} тензором магнитной поляризуемости

---

[1]) Из последних работ можно выделить как наиболее тщательно проведенную работу Чанга [81*].— *Прим. ред.*

[2]) Двуосные нематики обсуждались теоретически Фрейзером [62] и Олбеном [63]. (См. также работу [82*].— *Прим. ред.*)

одной молекулы, отнесенным к системе координат, связанной с молекулой ($i, j = a, b, c$). Тогда, согласно закону преобразования компонент тензоров,

$$\chi_{\alpha\beta} = c \sum_{ij} A_{ij} \langle i_\alpha j_\beta \rangle,$$

где c — число молекул в кубическом сантиметре. Используя определение (2.7), можно видеть, что анизотропная часть χ будет

$$\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \chi_{\gamma\gamma} = c A_{ij} S_{ij}^{\alpha\beta}. \quad (2.18а)$$

Можно ожидать, что температурная зависимость коэффициента A_{ij} слабая. Таким образом, в принципе A_{ij} можно найти, исследуя диамагнетизм кристаллической фазы (в предположении, что ориентация молекул этой фазы известна). Тензор $S_{ij}^{\alpha\beta}$ можно упростить в соответствии с уравнениями (2.9) и (2.10). Интересно сравнить экспериментальные данные по $\chi_{\alpha\beta}$ с предсказанным значением (2.18а), используя параметр порядка S_{ij}, найденный из измерений ЯМР. Это выполнили для ПАА Заупе и Майер [10, 11]. Они использовали упрощенную модель одноосных стержней, и в этом случае уравнение (2.18а) свелось к следующему:

$$\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = c (A_{\parallel} - A_{\perp}) S(T) \quad (2.18б)$$

Полученная температурная зависимость $S(T)$ весьма близка к температурной зависимости, найденной из данных ЯМР. Абсолютное значение S (найденное из χ) меньше (примерно на 15%), чем значение, найденное из ЯМР. Эта разница, возможно, связана с неопределенностью в $A_{\parallel} - A_{\perp}$, т. е. зависит от свойств кристаллической фазы [1]).

Диэлектрические проницаемости, показатели преломления и т. д. Теория, связывающая величины этого типа с параметрами порядка S_{ij} или S, менее удовлетворительна, поскольку эффективное электрическое поле, действующее на отдельную молекулу, представляет собой суперпозицию полей внешних источников и полей других диполей. Последний вклад велик. В обычной теории диэлектрической восприимчивости изотропной плотной среды он описывается приближенно в виде лоренцева поля [12].

Однако в случае жидкого кристалла не видно ясного пути экстраполяции подобной процедуры. Даже в простейшем случае диэлектрическая восприимчивость зависит не только от угловой функции распределения f_a, но также и от корреляционной функции $g(0a \mid ra')$ *двух* молекул как функции их относительного рас-

---

[1]) Еще лучшее согласие между параметрами порядка, вычисленными из данных по магнитной восприимчивости и ЯМР, наблюдается в том случае, если коэффициенты A_{ij} вычисляются из магнитных восприимчивостей твердой фазы, закристаллизованной в сильном магнитном поле [83*].— *Прим. ред.*

стояния **r** и их ориентации (**a** и **a**′). Все приближения, имеющиеся в литературе для связи S и $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, содержат произвольные допущения относительно корреляционной функции g. Таким образом, значения $S(T)$, найденные из данных по показателю преломления, могут быть неточными.

2.1.2.4. *Более общее изучение*

Комбинационное рассеяние. Недавно было предпринято другое исследование упорядочения длинных осей молекул [20], которое представляется весьма интересным и в принципе дает большую информацию. Это исследование комбинационного рассеяния от $C \equiv N$-группы, которая связана с концом молекулы, приблизительно параллельной оси стержня. Рассеянный свет обусловлен модуляцией электрической поляризуемости связи $C \equiv N$. При этом амплитуда света пропорциональна

$$a = \alpha + \beta_{ij} S_{ij},$$

где S_{ij} — мгновенное (т. е. неусредненное) значение параметра порядка, а α и β зависят от поляризации светового пучка. Интенсивность комбинационного рассеяния пропорциональна среднему

$$\langle |a|^2 \rangle = \alpha^2 + 2\alpha\beta \langle S \rangle + \beta^2 \langle S^2 \rangle$$

(все индексы опущены).

Эту величину можно исследовать как функцию поляризации и измерить $\langle S \rangle = S$, а также $\langle S^2 \rangle$. Эту вторую величину нельзя получить обычными методами, описанными выше. К сожалению, на практике интерпретация этих результатов также сложна из-за наличия поправок, связанных с локальным полем и множественным рассеянием [1]).

Квазиупругое рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и т. п. Много данных по рассеянию рентгеновских лучей нематиками содержится в обзоре [21] [2]). Последние данные по монодоменным образцам описаны в [22] [3]). Недавно были проведены некоторые измерения рассеяния нейтронов [23]. В общем случае эти данные трудно интерпретировать количественно, так как нужно знать слишком много неизвестных корреляционных функций [4]).

---

[1]) Для *n*-гептил-*n*-нитрилбифенила, содержащего также активную группу $C \equiv N$, Хегер [84*] вычислил температурную зависимость параметра порядка из интенсивности комбинационного рассеяния в хорошем согласии с зависимостью, полученной другими методами.— *Прим. ред.*

[2]) В этой работе содержится обзор результатов, полученных до 1966 г. (Последние данные приведены в [85*].— *Прим. ред.*)

[3]) Специфические эффекты, обусловленные наличием смектического ближнего порядка в нематиках, были найдены де Ври и др. Они будут обсуждаться отдельно в гл. 7.

[4]) Связь параметров квазиупругого рассеяния нейтронов с параметром порядка нематиков проанализирована в [86*, 87*].— *Прим. ред.*

Однако имеется один предельный случай, когда в принципе ситуация упрощается [24]. Это случай рассеяния под большими углами, где все интерференционные эффекты от отдельных молекул становятся пренебрежимо малыми. Тогда измеренная интенсивность определяется отдельной молекулой, и можно реконструировать полную функцию распределения молекул по ориентациям (например, для простых стержней — функцию $f(\theta)$, определенную выше.) Однако до настоящего времени данные по рассеянию под большими углами в этом смысле еще не проанализированы [1]).

2.2. Статистические теории упорядочения в нематиках

Построить статистическую механику жидкостей трудно; со статистической механикой нематиков дело обстоит еще хуже. Даже для простейших физических моделей точных решений не было найдено. Мы приведем здесь краткий обзор приближенных описаний, которые обычно используются для нематиков.

2.2.1. Расчеты типа самосогласованного поля для жестких стержней

2.2.1.1. Приближение Онсагера

Как обсуждалось в гл. 1, можно приготовить раствор макромолекул (например, вируса табачной мозаики), имеющих вид твердых стержней с четко определенной длиной L и диаметром D. В 1949 г. Онсагер [25] [2]) обсуждал статистическую механику такой системы при следующих допущениях:

1) Единственные существенные силы соответствуют стерическому отталкиванию — стержни не могут проникать друг в друга [3]).

2) Объемная доля $\Phi = c \cdot \frac{\pi}{4} LD^2$ (c — концентрация стержней) много меньше единицы.

3) Стержни очень длинны ($L \gg D$). На практике оказывается, что интересные значения Φ вблизи перехода между изотропной фазой и нематиком таковы, что $\Phi L/D \sim 4$. Таким образом, требования 2 и 3 на самом деле связаны.

---

[1]) Из других методов определения параметров порядка нематиков отметим мёссбауэровскую спектроскопию [88*] и дихроизм на полосах поглощения изоморфных примесей [89*].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [64].

[3]) Если это необходимо, можно включить также эффект кулоновского отталкивания между стержнями. Как показал Онсагер, это приводит по существу к увеличению эффективного диаметра стержня.

Чтобы коротко изложить вычисления Онсагера, начнем с более знакомого случая разреженного газа твердых сфер (концентрация c, радиус r, $cr^3 \ll 1$). Здесь свободная энергия (в расчете на одну сферу) имеет вид [26]

$$F = F_0 + k_B T \left\{ \ln c + \frac{1}{2} c\beta_1 + O(c^2) \right\}, \qquad (2.19)$$

где F_0 — аддитивная постоянная, β_1 — *исключенный объем* (т. е. объем, в который не разрешается попадать центру сферы «1», если сфера «2» фиксирована в начале координат) и $O(c^2)$ означает члены порядка c^2. Поскольку центры не могут быть расположены ближе, чем на расстоянии $2r$, то

$$\beta_1 = \frac{4}{3}\pi(2r)^3.$$

Теперь перейдем к нашей системе твердых стержней. Здесь нужно не только задаться средней концентрацией c, но также и угловым распределением стержней. Обозначим через $cf_{\mathbf{a}}d\Omega$ число стержней на единицу объема в направлении, характеризуемом единичным вектором **a** в малом телесном угле $d\Omega$. Заметим, что сумма по всем телесным углам должна дать полную концентрацию c, т. е.

$$\int f_{\mathbf{a}}\, d\Omega = 1. \qquad (2.20)$$

Свободная энергия теперь представляет естественное обобщение уравнения (2.19), а именно

$$F = F_0 + k_B T \int f_{\mathbf{a}} \ln(4\pi f_{\mathbf{a}} c)\, d\Omega + \\ + \frac{1}{2} c \int\int f_{\mathbf{a}} f_{\mathbf{a}'} \beta_1(\mathbf{a}\mathbf{a}')\, d\Omega\, d\Omega' + O(c^2). \qquad (2.21)$$

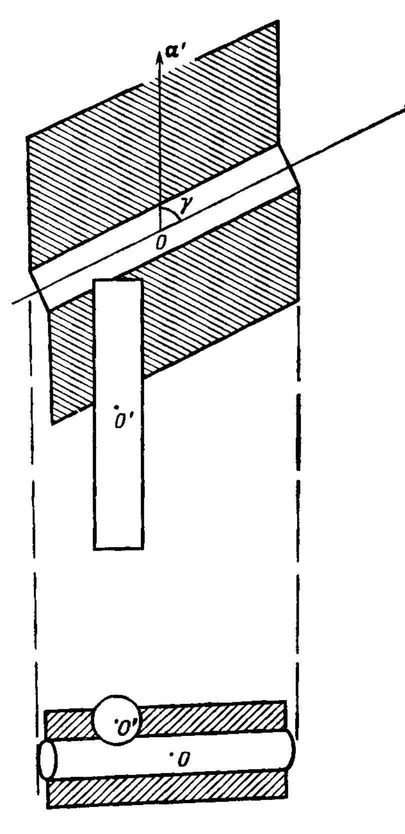
Второе слагаемое в уравнении (2.21) описывает уменьшение энтропии, связанное с упорядочением длинных осей молекул (т. е. непостоянством f). Третье слагаемое описывает влияние исключенного объема, где $\beta_1(\mathbf{a}\mathbf{a}')$ — объем, исключенный одним стержнем, направленным по **a**, для другого стержня, имеющего направление **a**$'$. Вычислить величину β_1 для длинных стержней просто, если пренебречь концевыми эффектами. Это поясняется на фиг. 2.2. Результат будет следующим:

$$\beta_1 = 2L^2 D |\sin\gamma| \quad (L \gg D), \qquad (2.22)$$

где γ — угол между **a** и **a**$'$.

Нужно подчеркнуть, что уравнение (2.21), ограниченное членами, линейными по c, представляет собой приближение типа самосогласованного поля: корреляция между различными стержнями не учитывается.

Можно получить самосогласованное уравнение для функции распределения f_a из условия, что свободная энергия, описываемая уравнением (2.21), имеет минимум для всех вариаций f_a, удовлетворяющих условию (2.20). Это можно записать в виде



Фиг. 2.2.

$$\delta F = \lambda \int \delta f_a \, d\Omega \qquad (2.23)$$

(где λ — неопределенный множитель Лагранжа), в результате чего получаем самосогласованное уравнение

$$\ln(4\pi f_a) = \lambda - 1 - c \int \beta_1 (\mathbf{aa}') f_{a'} \, d\Omega', \qquad (2.24)$$

причем λ определяется условием нормировки (2.20).

Уравнения (2.23) и (2.24) показывают, что концентрация c входит в задачу только в следующей комбинации: $cL^2D = \text{const} \times \Phi L/D$.

Уравнение (2.24) всегда имеет «изотропное» решение ($f_a = 1/4\pi$ независимо от a), однако, если $\Phi L/D$ достаточно велико, может иметь также анизотропное решение, описывающее нематическую фазу. Нелинейное интегральное уравнение (2.24) точно решить трудно. Онсагер использовал вариационный метод и пробную функцию вида

$$f_a = (\text{const}) \cdot \text{ch}(\alpha \cos\theta), \qquad (2.25)$$

где α — вариационный параметр, θ — угол между a и осью нематика [постоянный множитель выбран так, чтобы нормировать f в соответствии с уравнением (2.20)]. В интересующей нас области α оказывается большим (порядка 20) и функция f имеет высокие пики около $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Параметр порядка равен

$$S = \frac{1}{2} \int f_a \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta \, d\theta \approx 1 - \frac{3}{\alpha} \qquad (\alpha \gg 1). \qquad (2.26)$$

Минимизируя энергию F [см. (2.21)] по α, можно получить функцию $F(c)$, дающую фазовый переход первого рода из изотропной

($\alpha = 0$) в нематическую ($\alpha \geqslant 18{,}6$) фазу. Позднее в этой главе мы обсудим фундаментальные причины, связанные с симметрией, которые обусловливают то обстоятельство, что фазовый переход является переходом первого рода. В нематической фазе объемная часть Ф, занятая стержнями вблизи точки перехода, равна

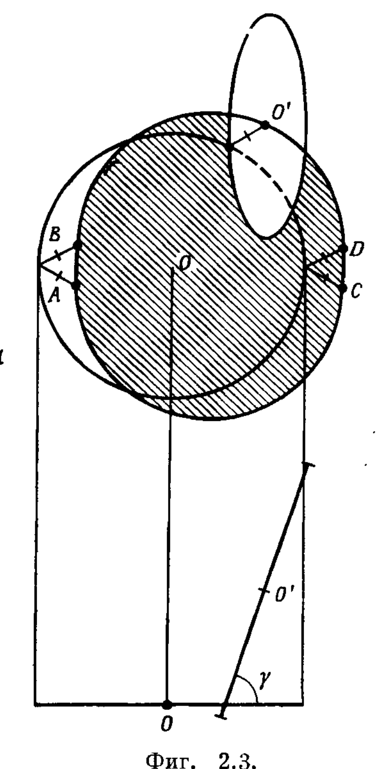
$$\Phi^{c}_{\text{немат}} = \frac{4{,}5D}{L}. \qquad (2.27)$$

В той же точке значение Ф для изотропной фазы в равновесии с нематической фазой значительно меньше

$$\Phi^{c}_{\text{изотр}} = \frac{3{,}3D}{L}.$$

Заметим, что $\Phi^{c}_{\text{немат}}$ и $\Phi^{c}_{\text{изотр}}$ в этой модели независимы от T: твердые стержни образуют атермическую систему.

Особый интерес представляет значение параметра порядка S_c в нематической фазе вблизи перехода. Эта величина оказывается довольно высокой ($S_c \approx 0{,}84$). Таким образом, решение Онсагера приводит к довольно резкому переходу между сильно упорядоченным нематиком и полностью неупорядоченной изотропной фазой.



Фиг. 2.3.

Задача. Обсудить условия существования нематической фазы для системы *тонких твердых дисков* (радиус диска b много больше его толщины e) в приближении Онсагера.

Решение. Вычислим сначала исключенный объем $\beta_1(\gamma)$ для двух дисков, плоскости которых составляют угол γ. Выберем оси x, y, z так, что первый диск расположен в начале координат в плоскости (xy) (фиг. 2.3). Направление пересечения плоскостей двух дисков параллельно оси Oy. Центр O' второго диска находится на высоте z над плоскостью (xy). Вектор, связывающий точку контакта C с O', имеет следующие компоненты:

$$\xi = z/\operatorname{tg}\gamma,$$
$$\eta = \sqrt{(b^2 - z^2/\sin^2\gamma)}.$$
$$z$$

Пересечение исключенного объема O' плоскостью $z = \text{const}$ состоит при этом из двух полуокружностей [получаемых путем смещений (ξ, η) и (ξ, $-\eta$) от

диска O] плюс прямоугольная область размерами $2b$ и 2η (см. фиг. 2.6). Площадь внутри этой кривой равна $\pi b^2 + 4\eta b$, а исключенный объем есть

$$-\beta_1(\gamma) = 2 \int_0^{b \sin\gamma} \{\pi b^2 + 4\eta b\}\, dz = 4\pi b^3 \sin\gamma.$$

Таким образом, зависимость β_1 от γ по форме совпадает с уравнением (2.22), и результат Онсагера можно перенести непосредственно на рассматриваемую модель путем замены

$$L^2 D \to 2\pi b^3.$$

Таким образом, мы получаем переход из изотропной фазы в нематическую с концентрациями обеих фаз в равновесии

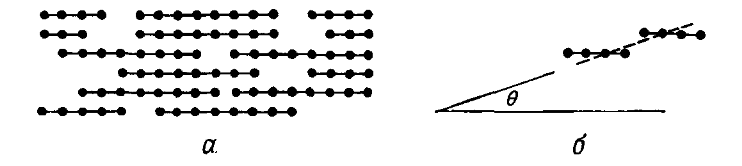
$$b^3 c_{\text{немат}} = \frac{2}{\pi^2} \times 4{,}5 = 0{,}9,$$

$$b^3 c_{\text{изотр}} = \frac{2}{\pi^2} \times 3{,}3 = 0{,}67.$$

Для некоторых плоских молекул красителей [27] действительно имеются наблюдения, указывающие на существование «стопочной» фазы. Подробные вычисления для эллипсоидов можно найти в работе Исихары [28]. Уравнение состояния для твердых пластин прямоугольной формы, ограниченное конечным числом ориентаций, обсуждалось Ши и Олбеном [29].

2.2.1.2. *Вычисления Флори*

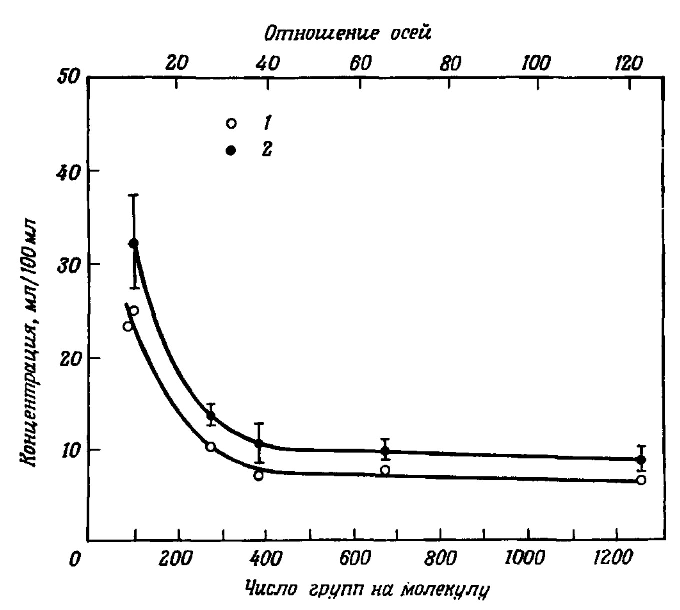
Несколько другое рассмотрение в приближении самосогласованного поля для задачи о твердых стержнях было проведено Флори [30]. Он описывал стержень как систему точек, расположенных в решетке (см. фиг. 2.4,*а*). Число точек x на каждом стержне



Фиг. 2.4. Решеточная модель Флори для длинных стержней.
а — конформация, в которой все стержни параллельны (для этого случая функцию распределения можно вычислить точно); *б* — приближенный метод описания наклонных молекул.

играет роль параметра L/D в предыдущем обсуждении. Чтобы описать «наклоненные» стержни, Флори использовал картину, изображенную на фиг. 2.4, *б*, где стержень заменяется семейством меньших единиц, каждая из которых ориентирована по одному и тому же направлению решетки. В этой модели привлекает то, что все стержни параллельны ($S = 1$) и функцию распределения можно вычислить точно. Приближенное выражение для свободной энергии, выведенное для $S < 1$, при $S = 1$ дает точный результат.

Приближение Флори полезно для плотной высокоупорядоченной фазы. С другой стороны, его рассмотрение функции распределения f_a по углам довольно грубо, и это ограничивает точность результата для изотропной фазы. Таким образом, вычисления Онсагера и Флори дополняют друг друга, но ни одно из них не дает хорошего описания во всей области концентраций c.



Фиг. 2.5. Критическая объемная доля Φ_c для суспензии длинных стержней: полибензил-L-глутамат в диоксане [31].

N — число пептидов на стержень. Длина *L* оценивается как $N \times 1{,}5$ Å.
1 — $\Phi^c_{\text{изотр}}$; 2 — $\Phi^c_{\text{немат}}$.

Флори получил более высокое численное значение для объемной доли при переходе

$$\Phi^c_{\text{немат}} \sim \frac{12{,}5D}{L}, \qquad \Phi^c_{\text{изотр}} \sim \frac{8D}{L} \qquad \left(\frac{L}{D} \gg 10\right).$$

Критическое значение параметра порядка S^* не имеет вполне точного смысла вследствие приближенности $f(\theta)$, но оно оказывается даже больше, чем в решении Онсагера.

На фиг. 2.5 приведены некоторые экспериментальные данные для $\Phi^c(L/D)$ для полибензил-L-глутамата в типичном растворителе. Здесь видно, что Φ^c уменьшается с ростом L/D примерно по закону обратной пропорциональности. Коэффициент не имеет особого смысла, поскольку в физической системе имеются различные усложнения, как то:

1) притяжение Ван-дер-Ваальса между стержнями и другие возможные контактные эффекты [1]);

2) полидисперсность: если стержни неоднородны по длине, более короткие стержни гораздо более разупорядочены, чем длинные. Это может проявиться на кривых равновесия.

2.2.1.3. Строгие решеточные модели

В моделях Онсагера и Флори распределение ориентаций молекул непрерывное. Это соответствует действительной физической ситуации. Однако для вычислительных целей можно работать с системой, где число разрешенных ориентаций конечно. Систему снова можно получить с помощью решетки, где каждая молекула занимает ряд последовательных точек. Отличие от модели Флори состоит в том, что молекулы могут располагаться только в направлениях, определенных вектором ближайших соседей: три направления для простой кубической решетки, пять направлений для гранецентрированной кубической решетки. Тогда упорядочение, представленное на фиг. 2.4, *а*, будет разрешено, а упорядочение, показанное на фиг. 2.4, *б*,— исключено.

В приближении самосогласованного поля построить статистику таких систем довольно просто. При низких плотностях система изотропна, при более высоких плотностях предпочтительно одно направление (нематическое упорядочение). Результаты вычислений и некоторое развитие этого метода даны в работах [32, 33] [2]). Качественные особенности перехода не слишком сильно отличаются от того, что мы рассмотрели выше, однако строгая решеточная модель страдает по крайней мере двумя недостатками:

1) Замена непрерывной группы вращений дискретной точечной группой искажает некоторые важные черты флуктуаций. Это обстоятельство станет ясней позже, когда мы будем обсуждать рассеяние света нематиками (гл. 3).

2) Не вполне очевидно, будет ли такая решеточная модель даже для больших p (длинные молекулы) на самом деле приводить к переходу из изотропной фазы в нематическую при достаточно больших плотностях. Известно, что в двумерной задаче с димерами ($p = 2$) упорядочения не получается даже при максимальной (плотная упаковка) плотности [34, 35]. Этот вопрос в действительности является более общим: при любом p и плотности, соответствующей плотной упаковке, нематиче-

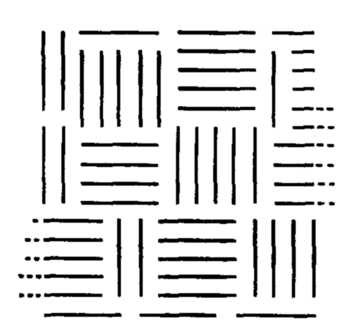
---

[1]) Некоторые из этих эффектов, обусловленные гибкими цепями, в таких веществах, как полибензил-L-глутамат, детально проанализированы в [65].

[2]) Обзор см. *Cotter M. A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 35, 33 (1976). В решеточной модели изучались также смеси нематиков [90*, 91*] и смеси нематиков с немезоморфными веществами [80*, 92*].— *Прим. ред.*

ская конформация типа фиг. 2.4, *а* является не единственной, разрешенной строгой решеточной моделью. Это поясняется на фиг. 2.6, которая показывает типичную конфигурацию с «неупорядоченными доменами [1]).

Детальное исследование этих неупорядоченных доменов с более общей точки зрения также полезно. При чисто отталкивательном взаимодействии, соответствующем жестким стержням, весьма



Фиг. 2.6. Возможное расположение плотноупакованных молекул с чисто отталкивательными силами в решетке.

Дальний нематический порядок отсутствует. Молекулы сгруппированы в небольшие «разупорядоченные домены».

вероятно появление неупорядоченных доменов независимо от деталей модели. Такой неопределенностью в выборе между конкурентами (нематической и неупорядоченной конфигурациями) в действительности можно объяснять, почему для систем твердых стержней плохо сходятся вириальные коэффициенты разложения [2]).

2.2.2. Теория самосогласованного поля с S^2-взаимодействием (теория Майера — Заупе)

Для трехмерной системы длинных жестких стержней у нас получается модель, которая приводит к переходу между нематической и изотропной фазами. Однако этот переход отличается от наблюдаемого в реальных термотропных системах во многих отношениях. Плотность, соответствующая переходу, слишком низка, а скачок плотности в точке перехода слишком велик. Пороговое значение параметра порядка S_c слишком высоко. Подобно всем моделям, учитывающим только бесконечные отталкивательные силы, система «атермична», так что, например, плотность, соответствующая переходу, не зависит от температуры.

Ясно, что в этой ситуации нужна очень простая феноменологическая теория, которая должна быть применимой независимо от конкретного вида взаимодействия. Для нематиков она должна

---

[1]) Автор благодарен Ж. Виллар Барону, указавшему на этот факт.

[2]) Дальнейшее обсуждение этих систем см. в работах [66, 67].

быть аналогом приближения молекулярного поля, введенного Вейсом для ферромагнетиков. Такая теория была впервые предложена Гранжаном [36] в 1917 г. в заметке, которая не привлекла к себе большого внимания [1]). Недавно Майер и Заупе [37—39] провели более детальные вычисления и сравнили свои результаты с различными экспериментальными данными в серии статей.

В общем случае при описании ориентации молекул мы должны рассматривать функцию распределения, зависящую от всех трех эйлеровых углов. Однако деталями молекулярной структуры мы пренебрежем. Предположим, что каждая молекула имеет четко определенную длинную ось **a** (с полярными углами θ и φ) и будем обсуждать только функцию распределения $f(\theta, \varphi)$ этих длинных осей.

Следующий шаг состоит в том, чтобы ввести подходящий термодинамический потенциал, который имел бы минимум в равновесном состоянии. Здесь, поскольку обычно мы работаем при фиксированном давлении, а не при фиксированном объеме (и поскольку наши жидкости меняют свой объем с температурой), удобно использовать свободную энтальпию (или химический потенциал) G. Энтальпия G зависит от функции распределения по углам f_{a}:

$$G(p, T) = G_{\text{изотр}}(p, T) + k_B T \int f_{\mathrm{a}} \ln(4\pi f_{\mathrm{a}})\, d\Omega + G_1(p, T, S), \qquad (2.28)$$

где $G_{\text{изотр}}$ — свободная энтальпия изотропной фазы. Второе слагаемое, как и в уравнении (2.21), отражает уменьшение энтропии из-за анизотропии углового распределения. Последнее слагаемое G_1 описывает эффект межмолекулярных взаимодействий. Мы *предположим*, что G_1 квадратично по S:

$$G_1 = -\frac{1}{2} U(p, T) S^2. \qquad (2.29)$$

Величина G_1 падает при увеличении S, так что U положительно. В оригинальных работах Майер и Заупе [37—39] предположили, что U обусловлено только силами Ван-дер-Ваальса и не зависит от температуры. В действительности может оказаться существенным вклад от стерического отталкивания (такого, как в вычислениях Онсагера), которое зависит от температуры [2]). Тогда полная зависимость U от температуры может быть довольно сложной [3]).

Теперь можно минимизировать G по отношению ко всем вариациям f, удовлетворяющим условию (2.20). Вариационное уравне-

---

[1]) Я благодарен Булигану, указавшему на эту ссылку.

[2]) Трудности этой теории обсуждал Вульф: *Wulf A.*, Journ. Chem. Phys., **64**, 104 (1976). — *Прим. ред.*

[3]) Чандрасекхар и Мадхусудана [93*—95*] развили теорию Майера — Заупе, рассмотрев вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия дисперсионных диполь-квадрупольных, индукционных сил и сил отталкивания (в виде кривой Бакингема). — *Прим. ред.*

ние есть

$$\delta G = \lambda \int \delta f(\theta\phi)\, d\Omega. \tag{2.30}$$

Согласно уравнению (2.29), вариация слагаемого G_1 имеет вид

$$\delta G_1 = -US\delta S = -US \int \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\,\delta f(\theta\phi)\, d\Omega.$$

Таким образом,

$$\delta G = \int \delta f \left[+k_B T\{\ln(4\pi f) + 1\} - US\,\frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \right] d\Omega$$

и уравнение (2.30) дает

$$\ln(4\pi f) = \lambda - 1 + \left(\frac{US}{k_B T}\right)\frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2}. \tag{2.31}$$

Правильно нормированный результат для функции распределения есть

$$f(\theta) = \frac{e^{m\cos^2\theta}}{4\pi Z}, \tag{2.32}$$

где

$$m = \frac{3}{2}\left(\frac{US}{k_B T}\right). \tag{2.33}$$

Нормировочная постоянная Z определяется равенством

$$Z = \int_0^1 e^{mx^2}\, dx \tag{2.34}$$

и может быть выражена через функцию ошибок.

Теперь нужно записать условия самосогласованности для S, используя уравнения (2.2):

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\langle\cos^2\theta\rangle = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2Z}\int_0^1 x^2 e^{mx^2}\, dx,$$

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\frac{\partial Z}{Z\,\partial m}. \tag{2.35}$$

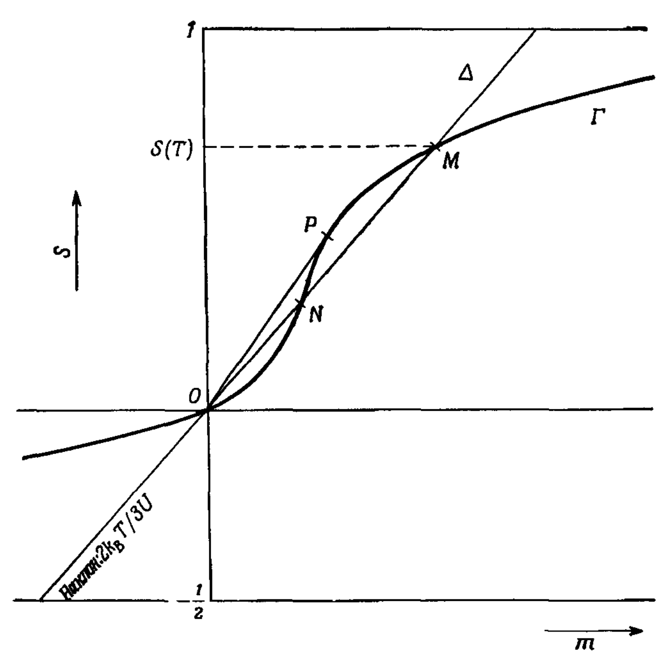
Уравнения (2.33) и (2.35) можно решить графически, как показано на фиг. 2.7, и получить значения $S(T)$ и $m(T)$, отвечающие определенной температуре T. Если $k_B T/U$ мало, уравнения (2.33) и (2.35) имеют два решения, соответствующие локальным минимумам $G(S)$: одно относится к случаю $S = 0$ и изотропной жидкости, другое отвечает точке M на фигуре и описывает нематическую фазу [1]). Чтобы определить, какое решение реализуется фи-

[1]) В некотором интервале температур могут существовать решения отличные от тех, которые связаны с точками O и M фиг. 2.7 (например, точка N). Однако они соответствуют максимуму, а не минимуму G.

зически, мы должны сравнить значения G для обоих минимумов. Если T ниже температуры T_c, определенной равенством

$$\frac{k_B T_c}{U(T_c)} = 4{,}55, \tag{2.36}$$

то устойчива нематическая фаза. При более высоких температурах устойчива изотропная жидкость. При $T = T_c$ происходит пере-



Фиг. 2.7. Графическое решение самосогласованного уравнения для параметра порядка $S(T)$ в приближении Майера — Заупе.

Кривая Г определена уравнениями (2.35) и (2.34); прямая Δ определена уравнением (2.33). При $T < T_c$ прямая Δ пересекает кривую Г в начале координат, в точке M, а также, возможно, в третьей точке N, которая соответствует значению S, меньшему, чем в случае M. Точка M дает физическое состояние с минимальным значением свободной энергии G. Точка N соответствовала бы неустойчивому состоянию (локальный максимум G).

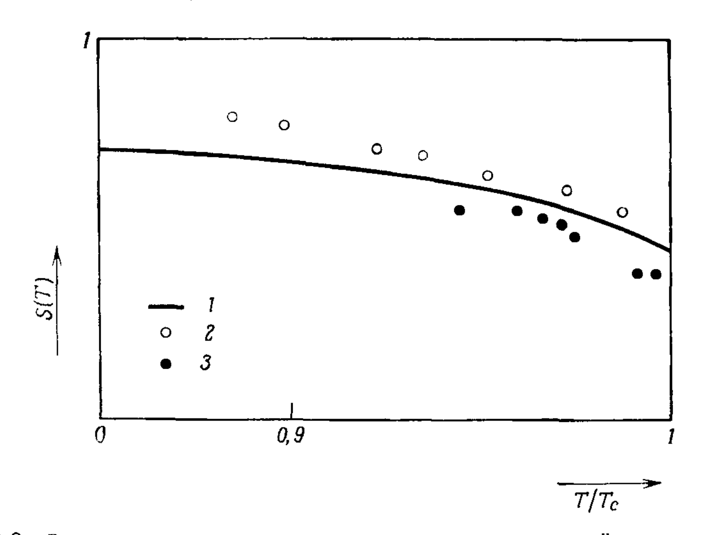
ход первого рода. Параметр порядка при температурах непосредственно ниже T_c равен

$$S_c \equiv S(T_c) = 0{,}44.$$

Таким образом, при исходном виде уравнения (2.28) для химического потенциала значение S_c должно быть одинаковым для всех переходов из нематической фазы в изотропную. В частности, для данного соединения, если мы сдвигаем точку перехода, повышая давление, сохраняется то же самое значение S_c. Как оказалось, это подтверждается экспериментами по ЯМР при повы-

шенном давлении [40—42] [1]). Следует также подчеркнуть, что значение параметра порядка при T_c в теории Майера — Заупе гораздо меньше, чем в модели Онсагера ($S_c \approx 0{,}44$ вместо 0,84).

Чтобы предсказать температурную зависимость S ниже T_c, нужно сделать допущения относительно зависимости U от T.



Фиг. 2.8. Зависимость параметра порядка от приведенной температуры T/T_c [4].

1 — приближение Майера — Заупе; 2 — данные ЯМР по 4,4′-бис-этоксиазоксибензолу; 3 — данные ЯМР по 4,4′-бис-метоксиазоксибензолу (ПАА) [4].

Как будет видно из уравнения (2.38), эта зависимость нетривиальная. Если мы предположим, как это сделали Майер и Заупе, что по существу *U не зависит* от T, параметр порядка будет универсальной функцией T/T_c. Эта функция изображена на фиг. 2.8 вместе с несколькими экспериментальными точками [2]). Качественное согласие хорошее.

Однако если для определения температурного изменения U мы будем использовать независимые эксперименты, появятся трудности. Рассмотрим, например, теплоту перехода ΔH. Ее можно вычислить из уравнения, связывающего энтропию Σ с химическим

---

[1]) Величины dT_c/dp, приведенные в [40], вероятно, неправильные, так как давление создавалось газообразным гелием, который растворяется в нематике.

[2]) Во многих других исследованиях $S(T)$ находят из измерений показателя преломления. Как было отмечено раньше в этой главе, соотношение между двулучепреломлением и S включает тонкий вопрос о диполь-дипольном взаимодействии в плотной среде, так что «экспериментальные» кривые $S(T)$ уже содержат определенное приближение.

потенциалом G (см. 2.28):

$$\Sigma = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p .$$

Записывая равенство величин G для обеих фаз в точке перехода, получаем

$$\Delta H = T_c \Delta\Sigma = \frac{1}{2} S_c^2 \left\{ U - T_c \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \right\} ; \tag{2.37}$$

при $T = T_c$ U определяется уравнением (2.36), и мы имеем

$$T_c \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p / U = 1 - \frac{2\Delta H}{4{,}55 S_c^2 k_B T_c} . \tag{2.38}$$

Для ПАА при атмосферном давлении эта величина равна примерно 2/3. Таким образом, температурная зависимость U вблизи T_c резкая, и согласие, полученное в пренебрежении этой зависимостью, на самом деле может быть случайным [1]).

2.3. Эффекты ближнего порядка

2.3.1. Расчеты на ЭВМ

Все приведенные выше расчеты были расчетами типа «самосогласованного поля». В них пренебрегалось угловыми корреляциями между соседними стержнями, которые, безусловно, важны при истинных физических плотностях и, в частности, вблизи точки фазового перехода.

В недалеком будущем прямые вычисления на ЭВМ (статистический подсчет разрешенных конфигураций определенного числа твердых объектов) даст квазиточные корреляции и уравнения состояния. В настоящее же время такой подход еще слишком трудоемок и дорог. Он был проведен только в двух измерениях для 170 жестких эллипсов [43, 44]. Однако результаты, полученные в этом случае, очень интересны.

Известно, что в модели твердых дисков имеется переход твердое тело — жидкость [2]). Если мы переходим к эллипсам, то обнаруживаем *два* перехода: упорядочение в пространстве (твердое тело переходит в жидкость и обратно) и ориентационный переход [3]).

---

[1]) Подробное обсуждение термодинамических производных вблизи T_c имеется у Олбена [68].

[2]) Твердая фаза испытывает определенные патологические флуктуации и на самом деле должна была бы носить название квазитвердого тела. Однако при вычислении методом Монте-Карло такие тонкие особенности не обнаруживаются.

[3]) Эти два последовательных перехода также обсудили в трех измерениях для определенных решеточных моделей (в приближении самосогласованного поля) Чандрасекхар и др. [69].

Если эллипсы не слишком вытянуты, ориентационный переход происходит в твердом состоянии и соответствует вращательным переходам, наблюдаемым в реальных твердых телах, таких, как галогениды аммония. С другой стороны, если эллипсы очень вытянуты, ориентационный переход происходит в жидкой фазе и представляет собой переход из нематика в изотропную жидкость.

Эти численные расчеты уравнения состояния дают нам пробный камень, на котором можно испытать различные приближенные теории, учитывающие эффекты ближнего порядка. Наиболее полезная теория такого типа, имеющая не слишком сложный математический аппарат, — это так называемая теория скейлинга, которая по существу является вариантом теории самосогласованного поля и учитывает корреляции между частицами [1]. Для твердых эллипсов теория скейлинга дает значение критической плотности в хорошем согласии с результатами, полученными методом Монте-Карло [45].

В настоящее время проводятся расчеты на ЭВМ для твердых стержней или аналогичных объектов с округлыми концами в трех измерениях. Однако результатов пока еще нет. На сегодня единственным доступным инструментом служат феноменологические теории, которые можно конструировать независимо от детальной природы взаимодействия. Здесь нужно различать две различные области:

1) Ниже T_c флуктуации величины S малы, и основные эффекты связаны с флуктуациями в *ориентации* оптической оси. Это будет обсуждаться в гл. 3 после введения представлений теории упругости.

2) Непосредственно выше T_c имеются значительные флуктуации как величины S, так и ориентации. Они описываются достаточно хорошо простой теорией типа теории Ландау, которая качественно будет описана ниже.

2.3.2. Свободная энергия Ландау выше T_c

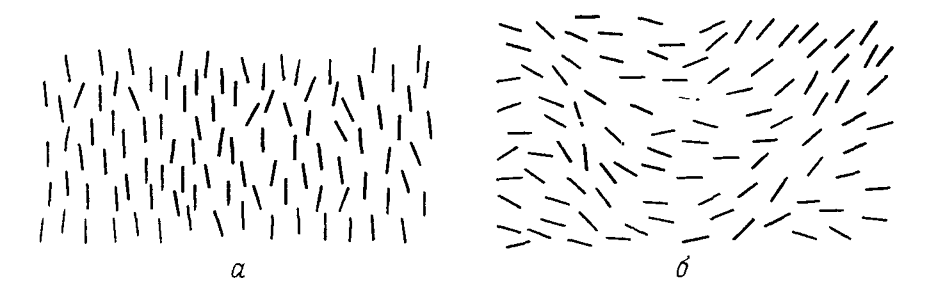
В изотропной фазе нет дальнего порядка в направлении ориентации молекул. Тензорный параметр порядка $Q_{\alpha\beta}$ в среднем исчезает. Однако если мы рассмотрим молекулы в малых масштабах (фиг. 2.9,*б*), то найдем, что *локально* они все еще остаются параллельными друг другу. Это локальное упорядочение существует вплоть до некоторого характерного расстояния $\xi(T)$, которое называется *длиной когерентности*.

Грубо говоря, качественно в изотропной фазе (и только в этой фазе) можно говорить о нематических «роях», т. е. о маленьких

---

[1]) Подробное рассмотрение применения теории подобия (скейлинга) к различным фазовым переходам см. в монографии [96*].— *Прим. ред.*

нематических капельках [размером $\xi(T)$] с некоррелированной ориентацией в соседних каплях. Эта картина физически привлекательна, но часто приводит к неправильным показателям степеней в различных физических законах, поскольку она предполагает резкие изменения на границе между двумя роями. Чтобы достичь более точного описания, следует исходить из теории континуума, где свободная энергия разлагается в степенной ряд по параметру упорядочения $Q_{\alpha\beta}$ и его пространственным производным. Это приближение предполагает, что изменения Q гладкие. Оно проанализировано в работах [46—48]; критический анализ



Фиг. 2.9. Нематическая фаза (*а*) и изотропная фаза непосредственно выше точки просветления T_c (*б*).

В случае *б* ближний порядок простирается на расстояния $\xi(T)$, гораздо большие, чем размер молекулы.

экспериментальных данных по эффектам ближнего порядка в сравнении с теорией континуума приведен в статье [49].

Основные особенности, которые здесь возникают, перечислены ниже. Прежде всего обсудим порядок перехода.

По чисто геометрическим соображениям переход из нематика в изотропную фазу *должен* быть первого рода [1]). Это обнаружил еще Ландау [50]. Его аргументы можно изложить следующим образом. Свободную энергию F можно разложить в ряд по степеням параметра порядка. В отсутствие внешнего упорядочивающего поля H возникают следующие члены:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A(T)\, Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3} B(T)\, Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} Q_{\gamma\alpha} + O(Q^4)$$

(предполагается суммирование по повторяющимся индексам). Все эти слагаемые инвариантны относительно вращения осей (x, y, z), как и должно быть. Здесь нет члена, линейного по Q. Это

[1]) Если мы меняем давление p, то на диаграмме (p, T) имеем некоторую линию перехода. На всей этой линии, за исключением, возможно, одной точки, переход будет фазовым переходом первого рода.

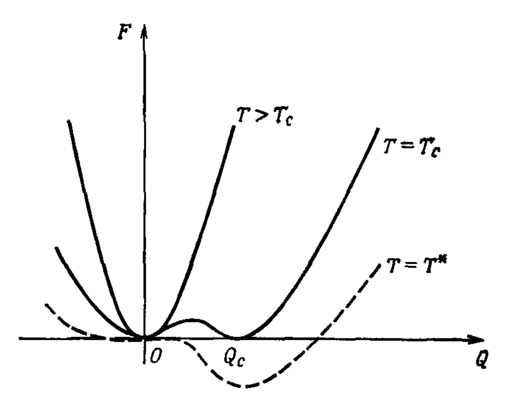
указывает на то, что состояние минимальной свободной энергии F есть состояние с $Q = 0$, т. е. изотропное. Но очень важно установить, что имеется *неисчезающее* слагаемое порядка Q^3: причина его появления — отсутствие связи, налагаемой асимметрией между состоянием $(Q_{\alpha\beta})$ и состоянием $(-Q_{\alpha\beta})$. Тензор

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} -Q & 0 & 0 \\ 0 & -Q & 0 \\ 0 & 0 & 2Q \end{vmatrix}$$

(при $Q > 0$) может описывать слабое упорядочение осей молекул вдоль оси z, тогда как состояние с

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & -2Q \end{vmatrix}$$

соответствует молекулам, которые имеют тенденцию располагаться в плоскости (xy). Нет оснований, по которым эти два состояния должны были бы иметь одну и ту же свободную энергию.



Фиг. 2.10. Свободная энергия как функция параметра порядка при различных температурах.

При $T > T_c$ абсолютный минимум F соответствует $Q = 0$ (изотропная фаза). При $T < T_c$ минимум соответствует $Q \neq 0$ (нематическая фаза). При $T = T_c$ могут сосуществовать изотропная и нематическая фазы с конечным параметром порядка $Q = Q_c$; переход в точке T_c является фазовым переходом первого рода. Более низкая температура T^* соответствует обращению в нуль члена с Q^2 в F. Ниже T^* изотропная фаза полностью неустойчива относительно нематического упорядочения.

Поскольку имеется неисчезающее слагаемое порядка Q^3 в разложении F, фазовый переход должен быть переходом *первого рода*. Качественное объяснение этого приводится на фиг. 2.10. Действительно, во всех случаях, которые до сих пор изучались, переход между нематиком и изотропной жидкостью был первого рода.

Наблюдались скачки плотности, скрытой теплоты и т. д. Однако нужно подчеркнуть, что эти разрывы малы, и этот фазовый переход является слабым переходом первого рода. Значит, коэффициент B относительно мал[1]).

2.3.3. Статические предпереходные эффекты

Поскольку мы имеем дело со слабым переходом первого рода, следует ожидать, что при температурах непосредственно выше точки перехода T_c важную роль будут играть эффекты ближнего порядка. В частности, длина когерентности $\xi(T)$ должна быть достаточно большой. Ее типичное значение — несколько сотен ангстрем (десятки длин молекул)[2]). Это отражается на многих физических свойствах. Здесь мы обсудим их только качественно, а количественный анализ содержится в работах [46—48].

2.3.2.1. Магнитное двулучепреломление

Рои довольно легко ориентируются в магнитном поле, если они достаточно велики. Появляется двулучепреломление

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = CH^2, \qquad (2.39)$$

где $n_{\parallel}$, $n_{\perp}$ — показатели преломления, измеренные соответственно вдоль и перпендикулярно к H. Непосредственно выше T_c коэффициент C велик — как правило, в сотни раз больше, чем в простых органических жидкостях, таких, как нитробензол.

Строгая модель роев предсказывает, что C должно быть пропорционально объему ξ^3 роя. Однако теория континуума показывает, что на самом деле

$$C \sim \xi^2. \qquad (2.40)$$

2.3.2.2. Электрическое двулучепреломление (эффект Керра)

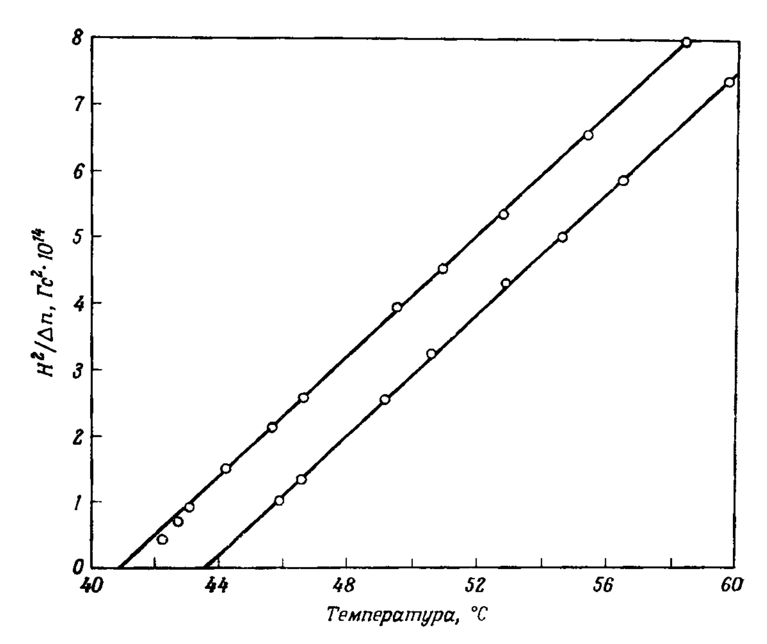
Электрическое поле вызывает двулучепреломление, пропорциональное E^2, $n_{\parallel} - n_{\perp} = C'(T)E^2$. Ранние измерения константы Керра $C'(T)$ [51, 52] дают температурную зависимость для C', существенно отличную от той, которая наблюдается для магнитного двулучепреломления. Однако последние данные [53] для пяти различных очень чистых веществ заставляют предполагать, что $1/C'$ является линейной функцией $T - T^*$, как и ожидалось из теории Ландау. Здесь также имеет место эффект упорядочения длинных осей, но он гораздо более сложен [51]. Темпера-

---

[1]) Значения коэффициентов см. *Poggi У. et al.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 37, 1 (1976); *Островский Б. И. и др.*, ЖЭТФ, 71, 692 (1976).

[2]) Измерение анизотропии длин когерентности в МББА и ее зависимость от температуры см. в [97*].— *Прим. ред.*

турная зависимость постоянной Керра $C' = (n_{\parallel} - n_{\perp})/E^2$ не очень хорошо описывается уравнением (2.40). Возможно, сказывается ряд паразитных эффектов. Хельфрих [52] заметил, что в образцах с примесями токи анизотропной проводимости, индуцируемые электрическим полем внутри роя, должны привести к накоплению



Фиг. 2.11. Магнитное двулучепреломление (эффект Коттона — Мутона) в МББА.

Величина, обратная коэффициенту магнитного двулучепреломления, приведена как функция температуры для двух различных образцов со слегка различными температурами перехода. Для обоих образцов графики почти линейны в соответствии с приближением Ландау. (По [49]; печатается с разрешения Мак-Гроу Хилл компани.)

заряда на поверхности роя. Это связано с эффектом Карра — Хельфриха, описанным в гл. 5, и приводит к появлению локальных сил, потоков и двулучепреломления в потоке. Даже при сверхвысоких (оптических) частотах, когда проводимость отсутствует, постоянная C' аномальна [1]). Возможно, в этом случае присутствуют поляризационные заряды, которые приводят к появлению сил и потоков [2]).

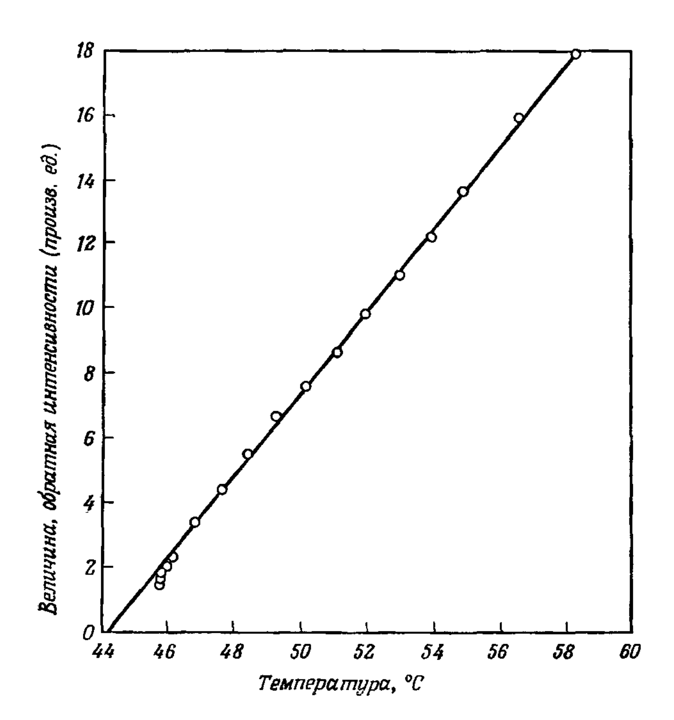
---

[1]) Можно создать теорию этого эффекта аналогично приведенной в работах [46—48], но она не дает очень хороших численных результатов.

[2]) Впервые предпереходные явления с помощью эффекта Керра в изотропной фазе нематиков изучили Цветков и Рюмцев [98*, 99*].— *Прим. ред.*

2.3.2.3. Рассеяние света

Изотропная фаза гораздо слабее рассеивает свет, чем нематическая (по этой причине T_c часто называют *точкой просветления*). Однако непосредственно выше T_c еще остается заметное рассеяние, обусловленное двулучепреломляющими роями. Поляризационная зависимость интенсивности рассеяния I согласуется с вычисленной из рассмотрения рассеяния на беспорядочно расположенных анизотропных областях [49, 50].



Фиг. 2.12. Величина, обратная интенсивности рассеяния света для изотропной фазы МББА. (По [49]; печатается с разрешения Мак-Гроу Хилл компани.)

Поскольку размеры роев гораздо меньше длин волн видимого света, интенсивность I в сущности не зависит от угла рассеяния. Группой Массачусетского технологического института (МТИ) [49] было показано, что I и коэффициент магнитного двулучепреломления C имеют одну и ту же температурную зависимость вблизи T_c (ср. фиг. 2.11 и 2.12). В первом приближении это просто

$$C \sim I \sim \frac{1}{T - T^*}, \qquad (2.41)$$

где T^* — температура, несколько меньшая, чем T_c ($T_c - T^* \sim 1$ К). Физически T^* — это температура, при которой размер роев становится бесконечным [$\xi(T^*) = \infty$]. Она является самой низкой температурой, до которой можно переохладить изотропную фазу. Нужно подчеркнуть, что в строгой модели роев можно ожидать, что $I \sim \xi^3$, тогда как более корректная теория типа теории Ландау дает $I \sim \xi^2$. Последнее можно понять с помощью следующих качественных рассуждений.

Амплитуда рассеяния света в некоторой точке пропорциональна флуктуациям тензора диэлектрической проницаемости, т. е. Q (мы намеренно опускаем все индексы).

Интенсивность пропорциональна

$$I = \int \langle Q(\mathbf{R}_1) Q(\mathbf{R}_2)\rangle \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{1,2})\, d\mathbf{R}_{1,2},$$

где $\mathbf{k}$ — волновый вектор рассеянного света. В приближении Ландау корреляции $\langle QQ\rangle$ по Орнштейну и Цернике имеют вид

$$\langle Q(0) Q(\mathbf{R})\rangle \simeq (e^{\;R/\xi})/\mathrm{R}.$$

Как отмечено выше, рои малы по сравнению с длиной волны видимого света ($k\xi \sim 0$), и тогда

$$I \approx \int \frac{(e^{-R/\xi})}{R} 4\pi R^2\, dR = 4\pi\xi^2.$$

В приближении Ландау температурная зависимость ξ имеет вид

$$\xi = \xi_0 \left(\frac{T^*}{T - T^*}\right)^{1/2},$$

где ξ_0 — длина молекулы. Это согласуется с экспериментальным законом для I.

Были предприняты и более непосредственные измерения ξ: измерена зависимость I при малых $\mathbf{k}$, что в принципе позволяет определить ξ [54, 55]. Этот эксперимент труден, и первые данные [54] не очень точны. Данные, недавно полученные группой МТИ [55], согласуются с приведенной температурной зависимостью [1]).

В целом все эти эксперименты [2]) показывают, что в анизотропной фазе нематика эффекты ближнего порядка довольно хорошо объясняются в рамках простого приближения самосогласованного поля или приближения Ландау. Остаются открытыми два вопроса:

---

[1]) См. также [100*].— *Прим. ред.*

[2]) Предпереходные явления изучены также по поведению удельного объема [101*], плотности [102*], поворота оптической индикатрисы, индуцированного сильным лазерным излучением [103*], и критической мощности, необходимой для самофокусировки лазерного луча [104*].— *Прим. ред.*

1) Для большинства известных фазовых переходов второго рода приближение Ландау непригодно (в магнитных системах, в сверхтекучем гелии и т. д.). Например, функция отклика (в нашем случае это измеряемый коэффициент магнитного двулучепреломления C) имеет особенность не $(T - T^*)^{-1}$, а $(T - T)^{-\gamma}$, где γ меняется от 1,25 до 1,40. Почему это усложнение отсутствует в переходе нематик — изотропная жидкость?

2) Почему T^* так близка к T_c? Экспериментально

$$\frac{T_c - T^*}{T_c} \sim 2 \cdot 10^{-3}.$$

Малость этой величины нельзя объяснить теорией Майера — Заупе и фактически любой теорией, где взаимодействие описывается одной константой связи. Адекватная картина должна включать некоторый малый параметр.

Возможно, ответ на эти вопросы можно получить на основе следующих рассуждений[1]. В некоторых системах, таких, как сверхпроводящие металлы, приближение Ландау работает хорошо. В этих металлах корреляционная длина вдалеке от T_c есть $\xi \sim \sim 1000$ Å, что много больше, чем межэлектронное расстояние $a \sim$ Å ($a/\xi_0 \sim 2 . 10^{-3}$), и если $a \ll \xi_0$, то приближение Ландау становится адекватным [2]. Для наших нематогенов мы имеем нечто похожее. Здесь ξ_0 должно быть связано с *длиной* молекулы, а a может быть связано с их *диаметром* ($a/\xi_0 \sim 1/5$).

Наконец, кроме статических эффектов роев, обсужденных здесь, имеется также несколько очень интересных *динамических* эффектов, которые мы обсудим в конце гл. 5.

2.4. Смеси

2.4.1. Важность смесей

Смешивая *два нематогена* X и Y, часто можно получить вещество с более низкой точкой плавления, тогда как «точка просветления» T_c понижается не слишком сильно. Многие из коммерческих нематиков, существующих при комнатной температуре (Мерк-IV [3]), толаны и т. д.), — это смеси такого типа с составом, соответствующим точке эвтектики (фиг. 2.13).

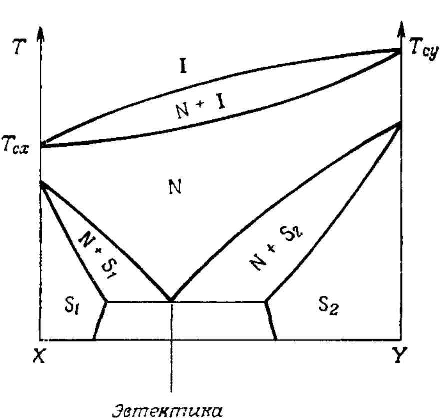
---

[1]) Автор глубоко признателен проф. М. Коэну за обсуждение этого вопроса.

[2]) См., например, [70].

[3]) Смесь двух изомеров: 4-метокси-4-*н*-бутил-NNO-азоксибензола и 4-метокси-4-*н*-бутил-ONN-азоксибензола. — *Прим. ред.*

Исследования смешиваемости важны с более фундаментальной точки зрения — для идентификации новых фаз. Здесь используется следующее правило [1]): если две фазы I и II могут непрерывно смешиваться без пересечения любой линии фазовых переходов (первого или второго рода), они имеют одну и ту же симметрию. Конечно, нематическую фазу можно часто отождествить и



Фиг. 2.13. Типичная фазовая диаграмма для смеси двух нематогенов.

Нематогены X и Y хорошо смешиваются в нематической фазе N, но не полностью смешиваются в твердой фазе S. (Это часто случается, когда концевые цепи X и Y сильно различаются по длине). I обозначает изотропную фазу.

по ее оптическим свойствам, особенно при наличии дефектов (см. гл. 4). Однако подобных исследований текстур недостаточно: например, смектик C может иметь текстуру, подобную текстуре нематика. Чтобы различить эти две возможности, можно использовать картину дифракции рентгеновских лучей. Это фундаментальный, но медленный метод. Более простой метод — изучение смешиваемости. Такое исследование часто проводят под микроскопом (используется градиент концентрации), и оно может быть сделано быстрее.

Используются также смеси нематогена X с молекулами Y различной формы. Например, межъядерное расстояние у молекулы Y можно измерить точно с помощью ЯМР, если растворитель X является нематиком (см. [7]). Далее, если Y — хиральная молекула, она закручивает нематик, превращая его в холестерик. Это приводит к новому виду поляриметрии, причем хиральное растворенное вещество Y исследуется не по оптическим свойствам его собственных молекул, а по искажениям дальнего порядка, которые оно вызывает у растворителя X [56]. Во многих случаях представляет интерес *усиление* определенного свойства (такого, как магнитная анизотропия или проводимость) нематической фазы X при добавлении подходящего растворенного вещества Y.

---

[1]) Это правило обсуждается более подробно в гл. 7.

Для газовой хроматографии представляет интерес *селективная растворимость* определенных изомеров в нематических растворителях. Например, если мы сравним следующие вещества:

Метаксилол *Параксилол*

мы обнаружим, что паразамещенные соединения из-за вытянутой формы молекул лучше растворяются в нематическом растворителе. Эти применения в хроматографии обсуждал Келкер.

Отсюда следует, что данные по фазовым диаграммам смесей очень важны. Ряд полезных примеров привел Грей (ссылка [1] в гл. 1), а общее обсуждение провел Бийяр [57]. Мы приведем здесь только несколько основных фактов.

2.4.2. Общие правила

Два нематогена X и Y обычно обнаруживают смешиваемость в нематической фазе в произвольных соотношениях, и если X и Y химически не слишком сильно отличаются друг от друга, то такой раствор является даже *почти идеальным*. Это свойство удобно; мы можем предсказать кривую перехода между нематиком и изотропной фазой (N — I) для смеси, зная свойства одних только *чистых* компонентов X и Y, а именно их точки просветления T_{cX}, T_{cY} и энтальпии перехода ΔH_X, ΔH_Y [1]). Соответствующие формулы были установлены давно Шродером и ван Лааром [58—60] [2]). Заметим, что эта ситуация хорошей смешиваемости имеет место не только для обычных (биароматических) нематогенов, но также и при смешивании их с эфирами холестерина.

В смесях X — Y, где X является нематогеном, а Y — нет, мы должны различать два случая:

1. Если по форме Y сильно отличается от X, мы обычно получаем нематическую фазу N только для очень малых концентраций Y (как правило, ниже 5%).

2. Если Y не слишком отличается от X, область фазы N по концентрации расширяется. Фаза N смеси опять близка к идеальной и согласуется с формулами Шродера — ван Лаара. В этом слу-

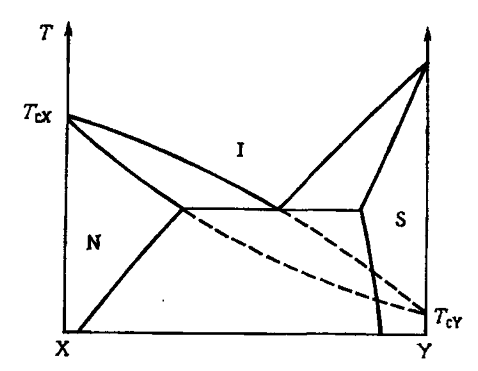
---

[1]) В принципе требуются некоторые данные по удельной теплоемкости, но на практике они вносят только малые поправки.

[2]) Аналогичные формулы Чанг [105*] предложил для вычисления активностей и коэффициентов активностей смесей нематиков.— *Прим. ред.*

чае, используя эти формулы и зная T_{cX}, ΔH_X, можно *определить* значения T_{cY}, ΔH_Y, которые должны были бы соответствовать переходу N — I для чистого компонента Y [61]. Этот переход в действительности не наблюдается из-за превращения компонента Y в другую фазу (см. фиг. 2.14). Однако знание фиктивной температуры T_{cY} может представлять значительный интерес при обсуждении нематического упорядочения в химическом ряду Y_1, Y_2, . . ., где определенные члены ряда обладают нематическими фазами, а другие — нет.

Исходя из двух компонентов X и Y, не являющихся нематогенами, в некоторых благоприятных случаях можно в принципе



Фиг. 2.14. Фазовая диаграмма для смеси XY.

X — нематоген, т. е. имеет нематическую фазу, а Y не имеет, но все еще близок к тому, чтобы иметь нематическую фазу. Экстраполяцией кривых равновесия для нематической смеси можно выявить скрытую точку перехода T_{cY} для Y. Фаза S, маскирующая переход, может быть твердой или смектической.

получить смесь X + Y, являющуюся нематиком в определенной области концентрации и температур. В этом случае обе точки перехода T_{cX} и T_{cY} фиктивные из-за превращения компонентов X и Y в другие низкотемпературные фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Spence R. D., Gutowsky H. S., Nolm C. H.*, Journ. Chem. Phys., 21, 1891 (1953).
2. *Saupe A., Englert G.*, Phys. Rev. Lett., 11, 462 (1963).
3. *Abragam A.*, The principles of nuclear magnetism, ch. 8, Oxford University Press, 1961.
4. *Saupe A.*, Angew. Chem. (Int. edn.) 7, 97, (1968).
5. *Saupe A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 87 (1972).
6. *Pincus P.*, Journ. Phys. (Fr.) 30, Suppl. C4, 8 (1969).
7. *Diehl P., Khetrapal C. L.*, в книге: NMR, basic principles and progress, Vol. 1. Springer, Berlin, 1969.
8. *Saupe A.*, Z. Naturforsch., A19, 161 (1964).
9. *Snyder L. C.* Journ. Chem. Phys., 43, 4041 (1965).
10. *Saupe A., Englert G.*, Mol. Cryst., 1, 503 (1966).
11. *Nehring J., Saupe A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 403 (1969).
12. *Cabane B., Clarke W. G.*, Phys. Rev. Lett., 25, 91 (1970).
13. *Rowell J. C.*, Journ. Chem. Phys., 43, 3442 (1965).
14. *Chen D., James P., Luckhurst G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 71 (1969).

15. *Luckhurst Q.*, *Setaka A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 19, 279 (1973).
16. *Deloche B.*, *Charvolin J.*, *Liebert L.*, *Strzelecki S.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C4, 21 (1975).
17. *Gasparoux H.*, *Regaya B.*, *Prost J.*, Compt. rend., **272B** 1168 (1971).
18. *Gasparoux H.*, *Regaya B.*, *Prost J.*, Journ. Phys. (Fr.) 32, 953 (1971).
19. *Balzarini D.*, Phys. Rev. Lett., 25, 914 (1970).
20. *Priestley E. B.*, *Pershan P. S.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 369 (1973).
21. *Чистяков И. Г.*, УФН, 89, 563 (1966).
22. *Delord P.*, Journ. Phys. (Fr.), 30, Suppl. C4, 14 (1969).
23. *Pynn P.*, *Otnes K.*, *Riste T.*, Solid State Comm., 11, 1365 (1972).
24. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., **247B**, 62 (1972).
25. *Onsager L.* Ann. N.Y. Acad. Sci., 51, 627 (1949).
26. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, «Наука», 1964.
27. *Dreyer J. F.*, Journ. Phys. (Fr.), 30, Suppl. C4, 114 (1969).
28. *Isihara A.*, Journ. Chem. Phys., 19, 1142 (1951).
29. *Shih C. S.*, *Alben R.*, Journ. Chem. Phys., 57, 3057 (1972).
30. *Flory P. J.*, Proc. Roy. Soc., **234A**, 73 (1956).
31. *Robinson*, *Ward*, *Bevers*, Disc. Faraday Soc., 25, 29 (1958).
32. *Di Marzio E.*, Journ. Chem. Phys., 35, 658 (1961).
33. *Cotter M.*, *Martire D.*, Mol. Cryst. Liguid Cryst., 7, 295 (1969).
34. *Kastelejn P. W.*, Physica, 27, 1209 (1962).
35. *Lieb E. H.*, Journ. Math. Phys., 8, 2339 (1967).
36. *Grandjean F.*, Compt. rend., 164, 280 (1917).
37. *Maier W.*, *Saupe A.*, Z. Naturforsch., **A13**, 564 (1958).
38. *Maier W.*, *Saupe A.*, Z. Naturforsch., **A14**, 882 (1959).
39. *Maier W.*, *Saupe A.*, Z. Naturforsch., A15, 287 (1960).
40. *Deloche B.*, *Cabane B.*, *Jerome D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 197 (1971).
41. *McColl J.*, *Shih C.*, Phys. Rev. Lett., 29, 85 (1972).
42. *McColl J.*, Phys. Lett., **A38**, 55 (1972).
43. *Viellard Baron J.*, Journ. Phys. (Fr.), 30, Suppl. C4, 22 (1969).
44. *Viellard Baron J.*, Mol. Phys., 28, 809 (1974).
45. *Timling K.*, Philips Res. Rep., 25, 223 (1970).
46. *De Gennes P. G.*, Phys. Lett., 30A, 454 (1969).
47. *De Gennes P. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 193 (1971).
48. *Stephen M. J.*, *Fan C. P.*, Phys. Rev. Lett., 25, 500 (1970).
49. *Litster J. D.*, в книге: Critical phenomena, ed. R. E. Mills, McGraw-Hill, New York, 1971, p. 393.
50. *Ландау Л. Д.*, ЖЭТФ, 7, 627 (1937).
51. *Helfrich W.*, *Schadt M.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 355 (1972).
52. *Helfrich W.*, *Schadt M.*, Phys. Rev. Lett., 27, 561 (1971).
53. *Filippini J. C.*, *Poggi Y.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1, 139 (1975).
54. *Chu B.*, *Bak C.S.*, *Lin F. L.*, Phys. Rev. Lett., 28, 1111 (1972).
55. *Litster D.*, *Stinson T.*, Phys. Rev. Lett., 30, 688 (1973).
56. *Billard J.*, Compt. rend., **274B**, 333 (1972).
57. *Billard J.*, Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr., 95, 206 (1972).
58. *Schroder I.*, Z. Phys. Chem., 11, 449 (1893).
59. *Van Laar J. J.*, Z. Phys. Chem., 63, 216 (1908).
60. *Van Laar J. J.*, Z. Phys. Chem., 64, 257 (1908).
61. *Billard J.*, *Domon M.*, в книге: Proceedings of the Bangalore Conference on liquid crystals (1973), Indian Academy of Sciences, Bangalore, 1975.
62. *Freiser M. J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 14, 165 (1971).
63. *Alben R.*, Phys. Rev. Lett., 30, 778 (1973).
64. *Wadati M.*, *Isihara A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 95 (1972).
65. *Flory P. J.*, *Leonard M.*, Journ. Am. Chem. Soc., 87, 2102 (1965).
66. *Straley J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 22, 333 (1973).
67. *Cotter M.*, Phys. Rev., **10A**, 625 (1974).

68. *Alben R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 10, 21 (1970).
69. *Chandrasekhar S.*, *Shashidar R.*, *Tara N.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 10, 337 (1970).
70. *De Gennes P. G.*, Superconductivity of metals and alloys, Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: *П. де Жен*, Сверхпроводимость металлов и сплавов, «Мир», М., 1968.)

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

71*. *Luckhurst G. R.*, в книге: Liquid crystals and plastic crystals, eds. Gray G., Winsor P., Vols. 1,2, Ellis Horwood, Chichester, 1974.
72*. *Лёше А. А.*, *Гранде С.*, *Бородин П. М.*, *Игнатьев Ю. А.*, *Молчанов* Ю. В., Вестник ЛГУ, № 22, 45 (1975).
73*. *Boilini E.*, *Ghosh S. K.*, Journ. Appl. Phys., 46, 78 (1975).
74*. *Boden N.*, *Levine Y. K.*, *Lightowlers D.*, *Squires R. T.*, Chem. Phys. Lett., 34, 63 (1975).
75*. *Boden N.*, *Levine Y. K.*, *Lightowlers D.*, *Squires R. T.*, Chem. Phys. Lett., 31, 511 (1975).
76*. *Krüger G. J.*, *Spiesecke H.*, *Weiss R.*, Phys. Lett., 51A, 295 (1975).
77*. *Luckhurst G. R.*, *Poupko R.*, Chem. Phys. Lett., 29, 191 (1974).
78*. *Berman A. L.*, *Gelerinter E.*, Solid State Comm., 16, 61 (1975).
79*. *Agren G. I.*, *Martire D. E.*, Journ. Chem. Phys., 61, 3959 (1974).
80*. *Pink D. A.*, Journ. Chem. Phys., 63, 2533 (1975).
81*. *Chang R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 30, 155 (1975).
82*. *Straley J. P.*, Phys. Rev., 10A, 1881 (1974).
83*. *Poggi Y.*, *Robert J.*, *Borel J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 29, 311 (1975).
84*. *Heger J.-P.*, Journ. Phys. (Fr.), Lett., 36, 209 (1975).
85*. *Falgueirettes J.*, *Delord P.*, в книге: Liquid crystals and plastic crystals, eds. Gray G., Winsor P., Vols. 1, 2, Ellis Horwood, Chichester, 1974.
86*. *Leadbetter A. J.*, *Temme F. P.*, *Heidemann A.*, *Howells W. S.*, Chem. Phys. Lett., 34, 363 (1975).
87*. *Cvikl B.*, *Čopic M.*, *Dimic V.*, *Doane J. W.*, *Franklin W.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, 441 (1975).
88*. *Гольданский В. Г.*, *Кевдин О. П.*, *Киврина Н. К.*, *Макаров Е. Ф.*, *Рочев В. Я.*, *Стукан Р. А.*, ЖЭТФ, 63, 2323 (1972).
89*. *Блинов Л. М.*, *Кизель В. А.*, *Румянцев В. Г.*, *Титов В. В.*, Кристаллография, 20, 1245 (1975).
90*. *Peterson H. T.*, *Martire D. E.*, *Cotter M. A.*, Journ. Chem. Phys., 61, 3547 (1974).
91*. *Alben R.*, Journ. Chem. Phys., 59, 4299 (1973).
92*. *Agren G.*, Phys. Rev., 11A, 1040 (1975).
93*. *Chandrasekhar S.*, *Madhusudana N. V.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 10, 151 (1970).
94*. *Chandrasekhar S.*, *Madhusudana N. V.*, Acta Cryst. 28A, 28 (1972).
95*. *Chandrasekhar S.*, *Madhusudana N. V.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 17, 37 (1972).
96*. *Паташинский А. З.*, *Покровский В. П.*, Флуктуационная теория фазовых переходов, «Наука», М., 1975.
97*. *Courtens E.*, *Koren G.*, Phys. Rev. Lett., 35, 1711 (1975).
98*. *Цветков В. Н.*, *Рюмцев Е. И.*, ДАН СССР, 176, 382 (1967).
99*. *Цветков В. Н.*, *Рюмцев Е. И.*, Кристаллография, 13, 290 (1968).
100*. *Gulari E.*, *Chu B.*, Journ. Chem. Phys., 62, 798 (1975).
101*. *Chang R.*, Solid State Comm., 14, 403 (1974).
102*. *Gulari E.*, *Chu D.*, Journ. Chem. Phys., 62, 795 (1975).
103*. *Wong G. K. L.*, *Shen Y. R.*, Phys. Rev., 10A, 1277 (1974).
104*. *Rao D. V.*, *Jayaraman S.*, Phys. Rev., 10A, 2457 (1974).
105*. *Chang R.*, Chem. Phys. Lett., 32, 493 (1975).

3

СТАТИЧЕСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НЕМАТИКОВ

И правильно кладут к лозе лозу, когда плетут из них корзину.

Ж. ЖИОНО

3.1. Принципы континуальной теории

3.1.1. Макроскопические искажения

В идеальном монокристалле нематика молекулы в среднем ориентированы вдоль общего направления $\pm\mathbf{n}$. Система одноосна, и тензорный параметр порядка имеет вид

$$Q_{\alpha\beta}=Q(T)\left(n_\alpha n_\beta-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right). \qquad (3.1)$$

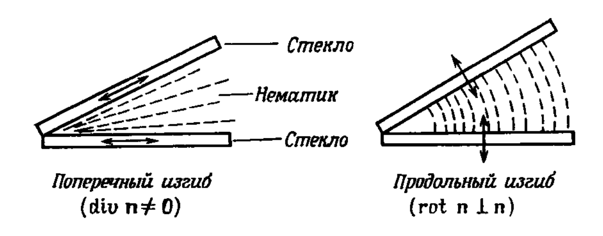
Однако в большинстве практических случаев эта идеальная конфигурация несовместима с условиями, которые налагаются поверхностями, ограничивающими образец (например, стенками сосуда) и внешними полями (магнитными, электрическими и т. п.), действующими на молекулы. Возникает искажение упорядочения, и параметр порядка $Q_{\alpha\beta}$ меняется от точки к точке. Три типичных примера приведены на фиг. 3.1. Для большинства интересных случаев расстояния l, на которых заметно меняется $Q_{\alpha\beta}$, оказываются много большими, чем размер молекул a (как правило, $l \gg 1$ мкм, тогда как $a \sim 20$ Å).

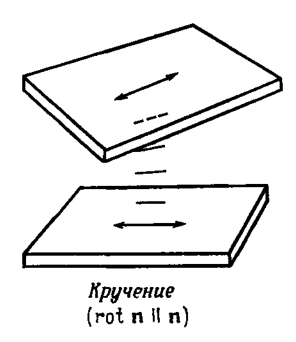
Таким образом, деформации можно описать *континуальной теорией*, пренебрегающей деталями структуры, которые имеют молекулярный масштаб. Чтобы построить такую теорию, можно было бы взять за основу плотность свободной энергии F как функцию $Q_{\alpha\beta}$ [см. (2.38)]. Если F становится функцией $\mathbf{r}$, нужно добавить к F новые слагаемые, включающие градиенты. Такое приближение действительно полезно при изучении свойств, зависящих от координаты, при температуре выше перехода нематик — изотропная жидкость, поскольку в этой области $Q_{\alpha\beta}$ мало и структура слагаемых, содержащих градиенты, проста. Ниже T_c это приближение становится слишком грубым, поскольку для больших $Q_{\alpha\beta}$ приходится включать много феноменологических коэффициентов. Лучше начать со следующих рассуждений: в слабо искаженной системе ($a/l \ll 1$) в каждой точке локальные оптические свойства еще соответствуют одноосному кристаллу. Величина

анизотропии остается неизменной, изменяется только ориентация оптической оси (n), которая поворачивается. Для параметра порядка $Q_{\alpha\beta}$ это означает, что

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = Q(T)\left\{n_\alpha(\mathbf{r})\, n_\beta(\mathbf{r}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right\} + \\ + \text{Члены более высокого порядка по } \frac{a}{l} \qquad (3.2)$$

(по аналогичным причинам изменения плотности жидкости, обусловленные макроскопическими искажениями, очень малы).





Фиг. 3.1. Три типа деформаций в нематике.

Каждый из этих трех типов по отдельности можно получить с помощью подходящих стеклянных пластин. Геометрия кручения между параллельными стенками, обычно называемая площадкой с кручением, уже в 1911 г. использовалась в работах К. Могена.

Искаженное состояние можно полностью описать векторным полем n (r) [1]. Директор n имеет единичную длину, но переменную ориентацию. Предполагается, что n меняется медленно и постепенно с r, за исключением, возможно, некоторых сингулярных точек или сингулярных линий.

[1]) Это похоже на современное описание блоховской стенки в ферромагнетике, где пренебрегают изменениями *величины* намагниченности в стенке. Такое описание правильно, если толщина стенки много больше межатомных расстояний.

Такое описание впервые предложили Озеен [1] и Цохер [2]. Недавно оно было критически рассмотрено Франком [3], а описание с его помощью гидростатических свойств жидких нематиков было проведено Эриксеном [4].

Математические аспекты теории рассмотрены в книге Лесли, которая вскоре выйдет из печати. В настоящей главе мы в основном коснемся физических свойств искаженных конформаций.

3.1.2. Свободная энергия искажения

Рассмотрим нематик в определенном искаженном состоянии, описываемом переменным директором $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Мы примем следующие допущения относительно этой искаженной системы.

Изменения $\mathbf{n}$ в молекулярном масштабе малы:

$$a\nabla\mathbf{n} \ll 1.$$

Это *не* означает, однако, что $\mathbf{n}$ остается почти параллельным определенному фиксированному направлению. Простой контрпример спиральной деформации приведен на фиг. 3.7.

Существенны только *короткодействующие* межмолекулярные силы. Это позволяет не рассматривать некоторые электрические эффекты, связанные дальнодействием, которые будут обсуждаться отдельно.

Обозначим через F_d свободную энергию (на 1 см^3 нематика), обусловленную искажением поля возмущением $\mathbf{n}$. Свободная энергия F_d становится равной нулю, если $\nabla\mathbf{n} = 0$, и тогда при наших допущениях можно разложить F_d по степеням $\nabla\mathbf{n}$. На F_d следует наложить следующие ограничения:

1. F_d должно быть четным по $\mathbf{n}$. Как разъяснено в гл. 1, состояния $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ неразличимы.

2. Члены, линейные по $\nabla\mathbf{n}$, должны отсутствовать. Единственные слагаемые такого типа, инвариантные при вращениях:

$\operatorname{div}\mathbf{n}$ — член такого вида исключается вследствие условия (1);
$\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n}$ — эта величина меняет знак при преобразовании $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$ и равна нулю в центросимметричных веществах. В холестериках, которые не являются центросимметричными, это слагаемое присутствует.

3. Слагаемые в F_d, имеющие вид $\operatorname{div}\mathbf{u}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ — произвольное векторное поле, можно опустить. Это есть следствие тождества

$$\int \operatorname{div}\mathbf{u}\, d\mathbf{r} \equiv \int d\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u},$$

где $\int d\boldsymbol{\sigma}$ представляет собой поверхностный интеграл, а $d\boldsymbol{\sigma}$ — нормаль к поверхности в каждой точке. Этот интеграл берется по

поверхности нематика. Тождество указывает, что такие слагаемые описывают только определенный вклад в поверхностную, а не в объемную энергию. При обсуждении объемных свойств эти слагаемые можно опустить [1]).

Перечислим теперь возможные слагаемые в F_d порядка $(\nabla\mathbf{n})^2$. Это довольно утомительная операция. Читатели, которые интересуются в основном физическими результатами, могут опустить эту часть и перейти прямо к уравнению (3.15).

Чтобы построить F_d, рассмотрим пространственные производные $\mathbf{n}$. Они образуют тензор 2-го ранга $\partial_\alpha n_\beta$ (где мы положили тождественно $\partial_\alpha \equiv \partial/\partial x_\alpha$). Как обычно, удобно разделить этот тензор на симметричную часть

$$e_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}(\partial_\alpha n_\beta+\partial_\beta n_\alpha) \qquad (3.3)$$

и антисимметричную часть, связанную с $\operatorname{rot}\mathbf{n}$:

$$(\operatorname{rot}\mathbf{n})_z=\frac{\partial}{\partial x}n_y-\frac{\partial}{\partial y}n_x \quad \text{и т. д.} \qquad (3.4)$$

В общем случае симметричный тензор $e_{\alpha\beta}$ имеет шесть независимых компонент, но здесь на эти компоненты налагаются ограничения из-за того, что $\mathbf{n}$ — единичный вектор. Это удобнее выразить, переходя к локальной (ортогональной) системе координат с осью z, параллельной локальному направлению вектора $\mathbf{n}$. Тогда все градиенты n_z исчезают вследствие тождества

$$0=\nabla(n_z^2+n_x^2+n_y^2)=2n_z\nabla n_z+0=2\nabla n_z. \qquad (3.5)$$

Итак,

$$\begin{aligned} e_{zz}&=0,\\ e_{zx}&=\frac{1}{2}(\operatorname{rot}\mathbf{n})_y,\\ e_{zy}&=-\frac{1}{2}(\operatorname{rot}\mathbf{n})_x. \end{aligned} \qquad (3.6)$$

Полезно напомнить, что

$$e_{xx}+e_{yy}+e_{zz}=e_{xx}+e_{yy}=\operatorname{div}\mathbf{n}. \qquad (3.7)$$

Согласно условию (1), F_d должна быть квадратичной функцией компонент $e_{\alpha\beta}$ и $\operatorname{rot}\mathbf{n}$. Удобно разделить F_d на слагаемые:

$$F_d=F_e+F_r+F_{er},$$

где F_e зависит от членов, квадратичных по $e_{\alpha\beta}$, F_r — от членов, квадратичных по $\operatorname{rot}\mathbf{n}$, а F_{er} содержит перекрестные слагаемые. Начнем с F_e. Нахождение числа независимых слагаемых в F_e фор-

---

[1]) Вопрос о поверхностной энергии будет обсуждаться позднее в этом же разделе.

мально эквивалентно нахождению числа упругих постоянных (констант упругости) среды с симметрией C_∞ относительно оси z. Наиболее общий вид F_e можно взять из учебников по теории упругости [5]; он включает пять произвольных постоянных:

$$F_e = \lambda_1 e_{zz}^2 + \lambda_2 (e_{xx} + e_{yy})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} + \lambda_4 e_{zz} (e_{xx} + e_{yy}) + \lambda_5 (e_{xz}^2 + e_{yz}^2). \tag{3.8}$$

В слагаемом λ_3 мы использовали обозначение суммирования по повторяющимся индексам. Учитывая свойства, описываемые равенствами (3.6), F_e можно привести к следующим трем слагаемым:

$$F_e = \lambda_2 (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \lambda_3 e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} + \frac{1}{4} \lambda_5 (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2. \tag{3.9}$$

Используем теперь тождество [1])

$$e_{\alpha\beta} e_{\beta\alpha} = (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \partial_\alpha (n_\beta \partial_\beta n_\alpha) - \partial_\beta (n_\beta \partial_\alpha n_\alpha) + \frac{1}{2} (\operatorname{rot} \mathbf{n})^2. \tag{3.10}$$

Второе и третье слагаемые здесь можно опустить в соответствии с условием (3). Вспоминая, что

$$(\operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \equiv (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2,$$

мы видим, что F_e является в конце концов суммой трех слагаемых вида

$$(\operatorname{div} \mathbf{n})^2, \quad (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 \quad \text{и} \quad (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2. \tag{3.11}$$

Возвращаясь теперь к слагаемому F_r, являющемуся квадратичным по $\operatorname{rot} \mathbf{n}$, получаем, что для среды с симметрией C_∞ оно должно иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} F_r &= \mu_1 (\operatorname{rot} \mathbf{n})_z^2 + \mu_2 \{(\operatorname{rot} \mathbf{n})_x^2 + (\operatorname{rot} \mathbf{n})_y^2\} = \\ &= \mu_1 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + \mu_2 (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2. \end{aligned} \tag{3.12}$$

Наконец, обсудим слагаемое, содержащее перекрестные члены. Единственный линейный по $(\operatorname{rot} \mathbf{n})_z$ член, совместимый с симметрией C_∞, есть

$$(\operatorname{rot} \mathbf{n})_z (e_{xx} + e_{yy}) = (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n}) \operatorname{div} \mathbf{n}. \tag{3.13}$$

Этот член нечетен по $\mathbf{n}$ и должен быть отброшен в соответствии с условием (2). Единственные линейные по $(\operatorname{rot} \mathbf{n})_x$ и $(\operatorname{rot} \mathbf{n})_y$ члены, совместимые с симметрией C_∞, равны

$$(\operatorname{rot} \mathbf{n})_x e_{xz} + (\operatorname{rot} \mathbf{n})_y e_{yz} \equiv 0 \quad [\text{см. } (3.6)],$$

$$(\operatorname{rot} \mathbf{n})_y e_{zx} - (\operatorname{rot} \mathbf{n})_x e_{zy} = \frac{1}{2} (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2.$$

---

[1]) Автор благодарен доктору Л. Брюну за исправление ошибки в тождестве (3.10).

Таким образом, наиболее общий вид для $F_{ет}$

$$F_{ет} = \nu (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2. \tag{3.14}$$

Перегруппировывая равенства (3.11), (3.12) и (3.14), можно записать энергию искажения

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2} K_1 (\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2. \tag{3.15}$$

Уравнение (3.15) представляет собой основную формулу континуальной теории нематиков.

3.1.3. Обсуждение формулы для энергии искажения

3.1.3.1. Три упругие постоянные

Константы K_i ($i = 1, 2, 3$), введенные в уравнение (3.15), связаны соответственно с тремя основными типами деформации, изображенными на фиг. 3.1:

K_1 — деформация с $\operatorname{div} \mathbf{n} \neq 0$ — поперечный изгиб (splay);

K_2 — деформация с $\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} \neq 0$ — кручение (twist);

K_3 — деформация с $\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n} \neq 0$ — продольный изгиб (bend).

Можно вызвать деформации, которые являются чистым поперечным изгибом, чистым кручением или чистым продольным изгибом; тогда все постоянные K должны быть *положительными*. Если это не имеет места, то неискаженному нематику не будет соответствовать минимум свободной энергии F_{d}.

Замечание относительно порядка величин: F_{d} — это энергия, приходящаяся на 1 см^3, $\mathbf{n}$ безразмерно. Таким образом, согласно (3.15), упругие постоянные K_i имеют размерность энергии на сантиметр (или дины). По чисто размерностным соображениям мы должны ожидать, что K будет порядка U/a, где U — типичная энергия взаимодействия между молекулами, а a — молекулярный размер. Принимая $U \approx 2$ ккал/моль (0,1 эВ, или 10^3 К) и $a \approx 14$ Å, мы ожидаем, что $K_i \approx 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ эрг/$1{,}4 \cdot 10^{-7}$ см $= 10^{-6}$ дин. Это значение отвечает правильному порядку величины: для ПАА при 120° С измеренные упругие постоянные имеют следующие значения [6—10]:

$$K_1 = 0{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ дин},$$
$$K_2 = 0{,}43 \cdot 10^{-6} \text{ дин},$$
$$K_3 = 1{,}7 \cdot 10^{-6} \text{ дин}.$$

Заметим, что упругая постоянная для продольного изгиба много больше, чем остальные, тогда как постоянная для кручения мала. Эту разницу можно качественно понять, рассматривая модель

Таблица 3.1

Упругие постоянные для ПАА

t (°C)	K_1 (10^{-7} дин)	K_2 (10^{-7} дин)	K_3 (10^{-7} дин)	Метод	Литература
120	5,0	3,8	10,1	Переход Фредерикса	[8] 1)
125	4,5	2,9	9,5	Переход Фредерикса	[8] 1)
129	3,85	2,4	7,7	Переход Фредерикса	[8] 1)
120	7,01	4,26	—	Переход Фредерикса	[9]
124,9	6,06	3,7	—	Переход Фредерикса	[9]
130	4,84	2,89	—	Переход Фредерикса	[9]
129	—	(3,1±0,6)	—	Переход холестерик—нематик в магнитном поле	[12, 13]

1) При вычислениях использованы значения χ из работы [69].

твердых стержней [1]). Следует также подчеркнуть, что значения K_i падают довольно сильно при увеличении T (они ведут себя примерно как квадрат параметра порядка) [2]), но их отношение почти не зависит от T, за исключением некоторых специальных случаев, которые будут обсуждаться в гл. 7.

Полезно также оценить величину энергии искажения на молекулу для типичного искажения, происходящего на расстоянии l: оно примерно равно $F_d a^3 \sim (K/l^2)\, a^3 \sim U\, (a/l)^2$. Таким образом, в континуальном пределе ($a \ll l$) эта величина составляет весьма малую часть полной энергии.

Число независимых упругих постоянных в прошлом широко обсуждалось. Из микроскопического анализа Озеен [1] вывел уравнение (3.15), которое содержало слагаемое вида (3.13), поскольку в то время (1933 г.) эквивалентность **n** и —**n** еще не была полностью установлена. Франк [3] показал, что слагаемое (3.13) следует опустить, но затем добавил к уравнению (3.15) слагаемое, связанное с коэффициентом λ_3 из уравнения (3.9). Эриксен [11][3]) впервые обнаружил, что этот дополнительный член можно проинтегрировать по частям и свести к другим слагаемым, как было показано здесь с помощью уравнения (3.10).

Таким образом, понадобилось около 30 лет для того, чтобы найти свободную энергию искаженного состояния! Значения упругих постоянных для ПАА и МББА, полученные различными методами, приведены в табл. 3.1 и 3.2.

---

1) Попытку количественно объяснить соотношения между упругими постоянными и их зависимость от длины молекулы, исходя из теории самосогласованного поля, предпринял недавно Грулер [80*].— *Прим. ред.*

2) Обзор особенностей изменения упругих постоянных с температурой и сравнение с некоторыми теоретическими предсказаниями содержатся в работах [71, 72].

3) См. также [73].

Таблица 3.2

Упругие постоянные для МББА [1])

Температура t (°C)	K_1 (10^{-7} дин)	K_2 (10^{-7} дин)	K_3 (10^{-7} дин)	Отношение	Литература
~22 $\left(\tau=\frac{t-t_{NI}}{t_{NI}+273,2}=0,055\right)$	5,8		7	$\frac{K_3}{K_1}\simeq 1,25\pm0,05$	[14]
~24 ($\tau=0,064$)		$K_{2,\text{макс}}=3,8$			[14]
22	$6,2\pm0,6$		$8,6\pm0,4$		[15]
			$7,3\pm1,5$		[16]
22 ($\tau=-0,04$)		$3,4\pm0,3$	$8\pm0,8$		[17]
22		$3,34\pm0,04$			[18]
22	$5,3\pm0,5$	$2,2\pm0,7$	$7,45\pm1,1$	$K_3/K_1=1,4\pm0,2$	[19]
25	3,5				[20]
22		3,35			[21]
23			8,1	$K_3/K_1=1,38$ $K_3/K_2=2,89$	[22]
24			$7,2\pm1$		[23]
26	$3,2\pm1$		$6,1\pm1$	$0,85<K_3/K_1<1,4$	[24]
22				$K_3/K_1=1,16\pm0,05$	[25]
$23,5\pm0,5$ [2]) ($\tau=-0,029$)	3,88		4,66		

[1]) Во многих использованных методах измеряется отношение K/χ_a, где K — упругая постоянная, а χ_a — диамагнитная анизотропия. Для того чтобы сравнить эти значения с другими, мы использовали значения χ_a только из [74].

[2]) Неопубликованные результаты Грулера.

3.1.3.2. Одноконстантное приближение

Применение уравнения (3.15) к экспериментальным данным и возможные методы определения трех упругих постоянных K_i будут обсуждаться в следующих разделах. Однако, как мы увидим, во многих случаях (3.15) в полном виде слишком сложно для практического использования либо потому, что относительные значения трех упругих постоянных K_i неизвестны, либо потому, что уравнения равновесия, полученные из (3.15), практически трудно решить. В таких случаях часто используется дальнейшее приближение: все три упругие постоянные предполагаются равными

$$K_1=K_2=K_3=K. \qquad (3.16)$$

Тогда выражение для свободной энергии принимает вид

$$F_d=\frac{1}{2}K\{(\operatorname{div}\mathbf{n})^2+(\operatorname{rot}\mathbf{n})^2\}=\frac{1}{2}K\partial_\alpha n_\beta\partial_\alpha n_\beta. \qquad (3.17)$$

Последняя запись F_d отличается от предыдущих только поверхностными слагаемыми.

Поскольку численные значения K_i, приведенные выше для ПАА, различны, очевидно, что уравнение (3.17) не может быть верным количественно. Тем не менее простая форма (3.17) делает его весьма полезным для качественного рассмотрения искажений в нематиках.

3.1.3.3. Сравнение с магнетизмом

Уравнение (3.17) по форме идентично уравнению для свободной энергии Ландау — Лифшица [26] для возмущений (по направлению) намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в кубическом ферромагнетике

$$F_m = \frac{1}{2} A\, \partial_\alpha M_\beta\, \partial_\alpha M_\beta. \tag{3.18}$$

Однако следует учитывать, что F_m представляет собой правильное выражение для гейзенберговского ферромагнетика, тогда как

Ферромагнетик

Нематик

Фиг. 3.2. Изменения свободной энергии при вращениях.

В гейзенберговском ферромагнетике F инвариантно относительно вращения спинов. В нематике F *не* инвариантно относительно вращения осей. Однако F остается инвариантным относительно одновременного вращения осей и центров тяжести.

уравнение (3.17) представляет собой только произвольное упрощение правильного уравнения (3.15) для нематика. Причина такого различия следующая: в гейзенберговском ферромагнетике вращение спинов (при фиксированных атомах) не изменяет энергии, как показано в [26], это непосредственно приводит к уравнению (3.18). С другой стороны, в нематической фазе вращение моле-

кул (при фиксированных центрах тяжести) изменяет энергию (см. фиг. 3.2). Таким образом, свободная энергия (3.15) инвариантна только по отношению к *одновременному* вращению осей молекул и центров тяжести.

3.1.3.4. Условие равновесия (в отсутствие внешних полей)

Чтобы получить условия равновесия в объеме, запишем, что полная энергия искажения $\mathcal{F}_d = \int F_d d\mathbf{r}$ имеет минимум по отношению ко всем вариациям директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, удовлетворяющим равенству $\mathbf{n}^2 = 1$. В соответствии с правилом Лагранжа это последнее условие можно записать как

$$\delta\mathcal{F}_d = \int d\mathbf{r}\frac{1}{2}\lambda(\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{n}^2) = \int d\mathbf{r}\lambda(\mathbf{r})\,\mathbf{n}\cdot\delta\mathbf{n}(\mathbf{r}), \tag{3.19}$$

где $\lambda(\mathbf{r})$ — произвольная функция $\mathbf{r}$, а $\delta\mathbf{n}$ — произвольная вариация вектора $\mathbf{n}$.

В нашем случае F_d, согласно (3.15), — квадратичная функция градиентов $g_{\alpha\beta} = \partial_\alpha n_\beta$, а также функция самого $\mathbf{n}$. Налагая малую вариацию $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$ во всех точках, имеем

$$\delta\mathcal{F}_d = \int \left\{\frac{\partial F_d}{\partial n_\beta}\delta n_\beta + \frac{\partial F_d}{\partial g_{\alpha\beta}}\partial_\alpha(\delta n_\beta)\right\} d\mathbf{r}. \tag{3.20}$$

Интегрируя второе слагаемое по частям и пренебрегая «поверхностным» слагаемым [1]), получаем

$$\delta\mathcal{F}_d = \int \left\{\frac{\partial F_d}{\partial n_\beta} - \partial_\alpha\left(\frac{\partial F_d}{\partial g_{\alpha\beta}}\right)\right\} \delta n_\beta\, d\mathbf{r}.$$

Подставляя это уравнение в (3.19) и учитывая, что условие Лагранжа должно быть выполнено для произвольной функции $\delta\mathbf{n}(\mathbf{r})$, получаем уравнение равновесия

$$h_\beta \equiv -\frac{\partial F_d}{\partial n_\beta} + \partial_\alpha\left(\frac{\partial F_d}{\partial g_{\alpha\beta}}\right) = -\lambda(\mathbf{r})\,n_\beta. \tag{3.21}$$

Мы будем называть вектор $\mathbf{h}$ *молекулярным полем* (это название взято из теории магнетизма). Тогда из (3.21) следует, что в состоянии равновесия *директор в каждой точке должен быть параллелен молекулярному полю.* Формулируя условие в таком виде, мы избавляемся от произвольной функции $\lambda(\mathbf{r})$.

Подставляя выражение (3.15) для F_d в уравнение (3.21), мы получаем довольно сложное выражение для молекулярного поля:

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}_S + \mathbf{h}_T + \mathbf{h}_B,$$

---

[1]) Поверхностное слагаемое обсуждается в разд. 3.5.

где эти три слагаемых соответственно относятся к поперечному изгибу, кручению и продольному изгибу и даются соотношениями

$$\mathbf{h}_S = K_1 \nabla (\operatorname{div} \mathbf{n}),$$
$$\mathbf{h}_T = -K_2 \{A \operatorname{rot} \mathbf{n} + \operatorname{rot} (A\mathbf{n})\}, \quad (3.22)$$
$$\mathbf{h}_B = K_3 \{\mathbf{B} \times \operatorname{rot} \mathbf{n} + \operatorname{rot} (\mathbf{n} \times \mathbf{B})\},$$

где $A = \mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n}$ и $\mathbf{B} = \mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}$.

В одноконстантном приближении выражение для $\mathbf{h}$ упрощается [1]): из (3.17) и (3.21) имеем

$$\mathbf{h} = K \nabla^2 \mathbf{n}. \quad (3.23)$$

Общее обсуждение уравнения (3.21) провел Эриксен [27]. Однако на практике уравнение равновесия редко используется в таком общем виде. Часто бывает удобнее выразить единичный вектор $\mathbf{n}$ через полярные углы, выбранные подходящим образом, и потребовать, чтобы $\mathcal{F}_d$ имело минимум по отношению ко всем вариациям этих углов.

Разберем это на примере деформации чистого кручения, показанном на фиг. 3.1 и более подробно на фиг. 3.7. Директор $\mathbf{n}$ зависит только от y и имеет следующие компоненты:

$$n_z = \cos \theta (y), \qquad n_x = \sin \theta (y). \quad (3.24$$

Подстановка этих выражений в (3.15) показывает, что

$$F_d = \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2. \quad (3.25)$$

Энергия $\mathcal{F}_d$ (рассчитанная на единицу площади в плоскости yOz) равна

$$\mathcal{F}_d = \frac{1}{2} K_2 \int \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 dy.$$

Запишем, что $\delta \mathcal{F}_d = 0$ для произвольной вариации в виде кручения $\delta\theta (y)$. Это дает

$$0 = \delta \mathcal{F}_d = K_2 \int \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} \partial\theta \, \partial x =$$
$$= -K_2 \int \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \delta\theta \, dx + \text{«Поверхностные» слагаемые.}$$

---

[1]) Между уравнением (3.23) и выражением, полученным из уравнений (3.22) при равенстве всех трех упругих постоянных, имеется на первый взгляд противоречие. На самом же деле эти два выражения эквивалентны: к F всегда можно добавить, не изменяя энергии искажения, слагаемое $\frac{1}{2} \mu (\mathbf{r}) \mathbf{n}^2 = \frac{1}{2} \mu$. Это превращает $\mathbf{h}$ в $\mathbf{h} + \mu \mathbf{n}$, а два поля, отличающиеся на $\mu (\mathbf{r}) \mathbf{n}$, эквивалентны.

Таким образом, условие локального равновесия есть

$$K_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = 0. \tag{3.26}$$

Его легко проинтегрировать; в результате получаем

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \text{const}. \tag{3.27}$$

Искажения такого типа очень давно были созданы и изучались Могеном [28, 29]. Во французской литературе они называются plages tordues («площадки кручения»). Чтобы лучше понять, как создаются эти искажения, нам сначала нужно обсудить, каким образом можно задать ориентацию $\mathbf{n}$ на поверхности образца. Это будет сделано ниже в разд. 3.1.4.2.

В заключение сделаем одно предостережение: когда мы исходим из некоторого постулированного вида искажения [см., например, (3.24)], то всегда должны в конце вычислений проверить, коллинеарны ли молекулярное поле $\mathbf{h}$ и директор $\mathbf{n}$ в соответствии с уравнением (3.21). Для данного случая это действительно так: $\operatorname{div} \mathbf{n}$ и $\mathbf{B}$ равны нулю, $\mathbf{h}$ сводится к $\mathbf{h}_T$, $A = \partial\theta/\partial y = \text{const}$ и $\mathbf{h}_T = -2K_2A^2\mathbf{n}$.

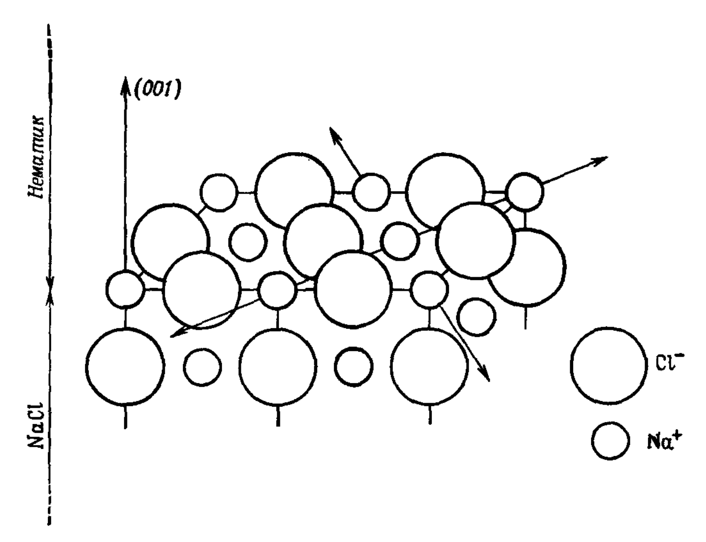
3.1.4. Граничные эффекты

Уравнение (3.15), определяющее энергию искажения в объеме нематика, должно быть в принципе дополнено членами, описывающими энергию, связанную с *поверхностью* образца. Однако теперь мы покажем, что для большинства встречающихся на практике случаев поверхностные силы достаточно велики и задают четко определенное направление директора $\mathbf{n}$ на поверхности. Мы будем называть это *сильным сцеплением*. Тогда вместо минимизации суммы объемной и поверхностной энергий достаточно минимизировать только «объемное» слагаемое при фиксированных граничных условиях для $\mathbf{n}$.

3.1.4.1. Направление легкого ориентирования на поверхности

Ограничимся плоской поверхностью, отделяющей нематик от внешней среды (твердой, жидкой или газообразной). Предположим сначала, что в объеме нематик не искажен и имеется некоторый постоянный директор $\mathbf{n}$; таким образом, уравнение (3.15) не дает объемного вклада. Какими будут направления «легкого» ориентирования, т. е. направления $\mathbf{n}$, которые минимизируют энергию в поверхностной области? Ответ зависит от природы внешней среды.

1. Если внешняя среда является *монокристаллом* и граница раздела соответствует четко определенной кристаллографической плоскости, направления легкого ориентирования образуют дискретное множество. Для ряда случаев это экспериментально показал Гранжан [30]. Например, для *п*-азоксианизола на грани (001) кристалла каменной соли имеются два преимущественных направления, лежащих в плоскости поверхности, а именно (110)



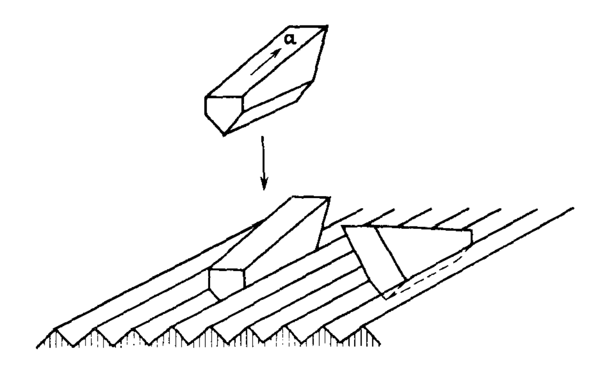
Фиг. 3.3. Два направления легкого ориентирования молекул ПАА на поверхности кристалла каменной соли [в плоскости (001)].

и (1$\bar{1}$0) (см. фиг. 3.3). Часто случается, как в этом примере, что направления легкого ориентирования параллельны некоторым простым кристаллографическим осям. Но с чисто геометрической точки зрения нет правила, которое делало бы это обязательным; пример противоположной ситуации показан на фиг. 3.4. Если существует несколько направлений легкого ориентирования, мы говорим, что задача *вырождена*.

2. Шатлен показал, что если поверхность стекла тщательно *отполирована в одном направлении*, то молекулы нематика (такого, как ПАА) стремятся выстроиться вдоль этого направления. Это отмечал еще Леман [31]. Но точный рецепт, дающий воспроизводимо плоскую текстуру, значительно позже установил и использовал Шатлен [32]. Четкое микроскопическое объяснение этого эффекта пока отсутствует [1]), но, во всяком случае, полировка

[1]) Важную роль могут играть жирные кислоты, привнесенные на поверхность при полировке. Другое объяснение обсуждается в задаче на стр. 95; см. также [37].

создает одно направление легкого ориентирования в плоскости стекла [1]). Другая весьма мощная методика, дающая сцепление этого типа, была изобретена совсем недавно [33]: некоторые тонкие пленки (толщиной 3—30 нм), напыленные на стекло под *косым* углом, дают превосходное сцепление, причем ось легкого ориентирования лежит в плоскости падения. В зависимости от угла



Фиг. 3.4. Механическая модель, показывающая, каким образом некоторые молекулы могут иметь ось легкого ориентирования, повернутую на конечный угол относительно кристаллографических осей на плоскости поверхности.

падения, размера зерен и т. д. ось легкого ориентирования может либо лежать в плоскости стекла, либо быть наклоненной относительно этой плоскости [34, 35].

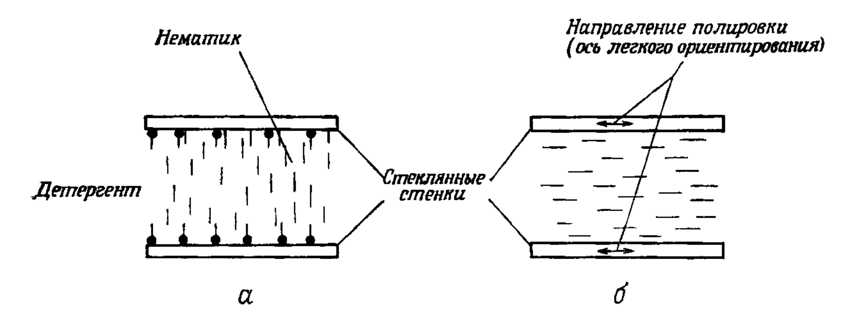
3. Если внешняя среда *изотропна* (жидкость, чистая поверхность стекла и т. д.), возможны следующие три случая:

а. Направление легкого ориентирования совпадает с нормалью к поверхности. Раньше это условие было трудно выполнить; иногда оно получалось на поверхности стекла, протравленного хромовой кислотой. Недавно было найдено, что подходящие детергенты, если их в небольшом количестве добавить к нематику, стремятся прикрепиться своими полярными головками к поверхности стекла, как показано на фиг. 3.5. Это приводит к перпендикулярной ориентации. При таком способе между двумя параллельными стеклянными пластинами легко получить «гомеотропную текстуру», т. е. один домен с оптической осью, перпендикулярной стенке. Похожие результаты получаются при обработке поверхности полиамидами или некоторыми липидами, такими, как лецитин [36—39][2]).

---

[1]) Однако не во всех случаях было показано, что направление легкого ориентирования лежит в плоскости стекла.

[2]) В качестве ориентантов используются и силаны [81*]. Подробное рассмотрение влияния обработки стекол и различных ориентантов (лецитинов и силанов) проведено в работе [82*].— *Прим. ред.*



Фиг. 3.5. Два типа монокристаллов нематика, полученных между параллельными стеклянными стенками.

а — гомеотропная текстура; *б* — гомогенная одноосная текстура.

Фиг. 3.6. ***а*** **— «конические» граничные условия на поверхности раздела между нематиком и изотропной средой;** ***б*** **— изменение с температурой угла ψ для границы раздела МББА — воздух [40].**

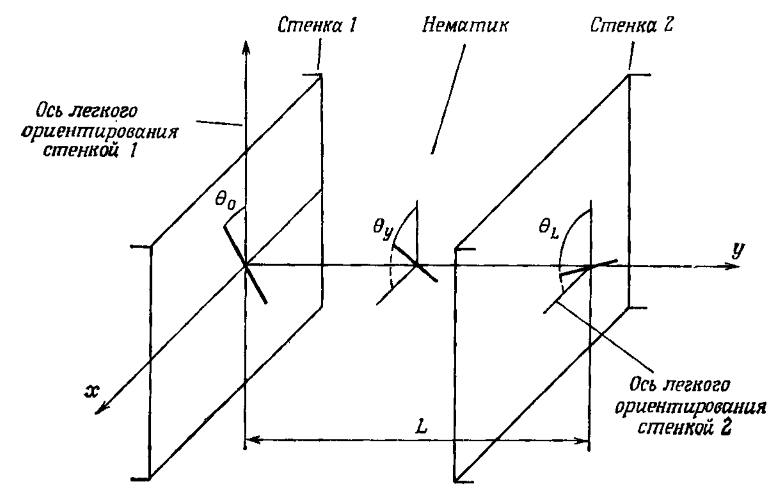
б. Все направления в плоскости поверхности являются направлениями легкого ориентирования. Это, вероятно, имеет место для свободной поверхности ПАА.

в. Направления легкого ориентирования составляют угол ψ с поверхностью и, таким образом, образуют конус направлений (фиг. 3.6). Было показано с помощью изучения отражения света, что такая ситуация возникает на свободной поверхности МББА [40]. Угол ψ несколько меняется с температурой и, вероятно, очень чувствителен к загрязнениям поверхности.

В случаях «б» и «в» имеется непрерывное множество направлений легкого ориентирования. Мы будем называть эти случаи *непрерывно вырожденными* [1]).

3.1.4.2. Влияние объемного искажения на состояние поверхности

Обратимся теперь к случаям, когда упорядочение в объеме нематика искажено, и исследуем влияние искажения на поверх-



Фиг. 3.7. «Площадка с кручением» между двумя полированными стеклянными пластинами.

ностные свойства. Начнем с простой ситуации, соответствующей чистому кручению (фиг. 3.7). Предположим, что на поверхности (плоскости $x0z$) имеется одно направление легкого ориентирова-

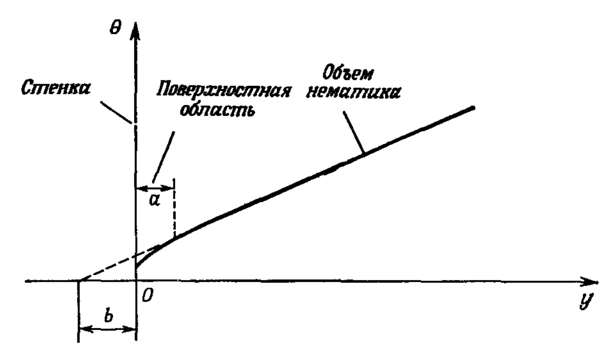
[1]) Дюбуа-Виолет и де Жен рассмотрели случаи, когда дальнодействующие силы стремятся установить гомеотропную ориентацию, а короткодействующие (на границе твердое тело — нематик) — плоскую. При этом должны наблюдаться переходы, названные локальными переходами Фредерикса, между плоской и конической, а также конической и гомеотропной конфигурациями [83*].— *Прим. ред.*

ния Oz. На расстоянии y от поверхности угол между $\mathbf{n}$ и Oz равен $\theta(y)$. Энергия объемного искажения (на единицу площади в плоскости yOz) равна, как мы видели,

$$\mathcal{F}_{\text{объем}} = \int_0^L \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)^2 dy,$$

и условие минимальности $\mathcal{F}$ приводит к уравнению $\partial\theta/\partial y = \text{const}$ [см. (3.27)].

Чтобы получить ненулевое значение кручения в объеме $\partial\theta/\partial y$, мы зафиксируем значение θ на большом расстоянии L от поверхности и обозначим его через $\theta(L)$. С другой стороны, величина θ



Фиг. 3.8. Вид закрученной конформации вблизи первой стенки, показанной на фиг. 3.7.

В области вблизи стенки (на расстояниях от нее порядка молекулярных размеров a) кручение $\partial\theta/\partial y$ зависит от детальных молекулярных свойств. Вне этой области кручение, по сути, постоянно. b — экстраполяционная длина, зависящая от силы сцепления вдоль оси легкого ориентирования на стенке и равная $\sim a$ или $\gg a$.

вблизи от поверхности должна быть малой, поскольку $\theta = 0$ есть направление легкого ориентирования. Таким образом, кручение в объеме должно быть равно $\sim\theta(L)/L$.

Вблизи от поверхности уравнение (3.27) уже несправедливо: возможный график для $\theta(y)$ в этой области показан на фиг. 3.8. Главная особенность этого графика следующая: при условии, что во всей приповерхностной области угол кручения θ мал, уравнение для θ будет линейным. Если мы изменим объемное кручение $\theta(L)$, то график $\theta(y)$ просто изменится в масштабе. Экстраполяционная длина b, определенная на фиг. 3.8, не зависит от величины кручения. Вся интересная для континуальной теории информация содержится в b.

Задача о нахождении графика $\theta(y)$ вблизи поверхности и длины b из микроскопической теории лежит вне предела наших нынешних возможностей. Однако качественную оценку b можно

получить с помощью простых рассуждений. Предположим, что уравнение (3.27) справедливо вплоть до самой поверхности, т. е.

$$\frac{\partial\theta}{\partial y}=\frac{\theta(L)-\theta(0)}{L}, \qquad (3.28)$$

но в энергии имеется поверхностное слагаемое, которое стремится установить $\theta(0)=0$:

$$\mathcal{F}_{\text{пов}}=\frac{1}{2}A\theta^2(0), \qquad \theta(0)\ll 1, \qquad (3.29)$$

где A — положительная постоянная, имеющая размерность поверхностного натяжения. Тогда полная энергия (объемная + + поверхностная) на 1 см² площади стенки равна

$$\mathcal{F}=\frac{1}{2}A\theta^2(0)+\frac{1}{2}K_2L\left\{\frac{\theta(L)-\theta(0)}{L}\right\}^2. \qquad (3.30)$$

Минимизируя это выражение по $\theta(0)$, находим

$$\theta(0)=\frac{K_2}{A}\frac{\partial\theta}{\partial y}, \qquad (3.31)$$

$$\mathcal{F}=\mathcal{F}_{\text{объем}}+\frac{1}{2}\frac{K_2^2}{A}\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2. \qquad (3.32)$$

Сравнивая равенство (3.31) с определением экстраполяционной длины b на фиг. 3.8, мы видим, что в нашем приближении

$$b=\frac{K_2}{A}. \qquad (3.33)$$

Постоянная A порядка U_{WN}/a^2, где U_{WN} — анизотропная часть энергии взаимодействия между стенкой (wall) и молекулой нематика (nematic), находящейся рядом со стенкой; a — средний размер молекулы. Мы уже видели, что $K_2\sim U/a$, где U — энергия взаимодействия нематик — нематик. Это дает

$$b\sim a\frac{U}{U_{\text{WN}}}. \qquad (3.34)$$

Уравнение (3.34) — это основная формула для поверхностных эффектов. На практике имеются две возможности:

а. *Сильное сцепление.* Если U_{WN} сравнимо с U (или больше), экстраполяционная длина b сравнима с размерами молекул. Далее из уравнения (3.32) мы видим, что

$$\frac{\mathcal{F}_{\text{пов}}}{\mathcal{F}_{\text{объем}}}=\frac{K_2}{AL}=\frac{b}{L}\sim\frac{a}{L}. \qquad (3.35)$$

Таким образом, в континуальном пределе $(a/L\ll 1)$ можно пренебречь поверхностной энергией, положить $b=0$ и использовать эффективное граничное условие $\theta(0)=0$. Будем называть

этот случай *сильным сцеплением*. Мы ожидаем, что он обычно будет иметь место на кристаллической стенке.

б. *Слабое сцепление*. Если $U_{WN} \ll U$, то экстраполяционная длина b становится много больше молекулярных размеров a. Угол вращения молекул на поверхности есть $\theta(0) \sim b\theta(L)/L$. Если кручение достаточно велико ($\theta(L) \sim 1/b$), угол $\theta(0)$ становится большим [1]), внешнее воздействие может разрушать упорядочение на поверхности. Будем называть этот случай *слабым сцеплением* [2]). Он имеет место на некоторых стеклянных поверхностях, полированных по методу Шатлена [32].

Приведенные результаты были получены для частного случая простой геометрии (деформация кручения, плоская поверхность и т. д.) и для невырожденной задачи (одно направление легкого ориентирования на поверхности). Полное формальное обсуждение, охватывающее все случаи (и, в частности, непрерывно вырожденные случаи), до сих пор не проведено, однако результаты, вероятно, в основном совпадут.

Во всех случаях, когда $U_{WN} \sim U$ (сильное сцепление), можно опустить зависящие от $\mathbf{n}$ слагаемые в поверхностной энергии. Влияние поверхности состоит просто в задании для $\mathbf{n}$ [3]) некоторого направления легкого ориентирования.

Задача. Изучить контакт нематика с полированной твердой поверхностью, предполагая, что полировка создает волнообразную поверхность, выходящую из плоскости xOy на небольшую величину (см. фиг. 3.9):

$$\zeta(x, z) = u\cos(qx) \qquad (qu \ll 1).$$

Предположить, что во всех точках поверхности директор должен быть *тангенциальным*. Вычислить энергию конформации, если на больших расстояниях от поверхности ориентация директора фиксирована ($n_y = 0$, $n_x = \sin\theta_0$, $n_z = \cos\theta_0$).

Решение. Для $\theta_0 = 0$ энергия искажения равна нулю. Для $\theta_0 = \pi/2$ упорядочение искажается. На поверхности должно быть (в первом порядке по $\nabla\xi = qu$)

$$n_y = -\frac{\partial\zeta}{\partial x} = uq\sin(qx).$$

Внутри нематика n_y мало (первого порядка по qu), $n_x = 1$ (с точностью до q^2u^2) и $n_z = 0$. Используя для простоты одноконстантное приближение [см. (3.17)], получаем для свободной энергии

$$\mathcal{F} = \int \frac{1}{2} K (\nabla n_y)^2 \, d\mathbf{r}, \qquad (3.36)$$

---

1) Конечно, если $\theta(0) \approx 1$, то уравнение для поверхностной энергии (3.29) нужно скорректировать.

2) Случаи слабого сцепления изучались в [104*, 105*].— *Прим. ред.*

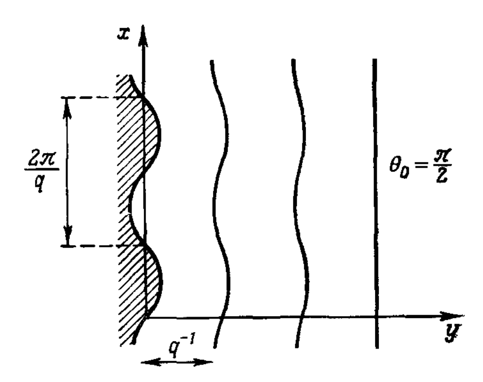
3) Интересная задача о распределении поля директора в нематической капле решена с помощью теории упругости в работе [84*].— *Прим. ред.*

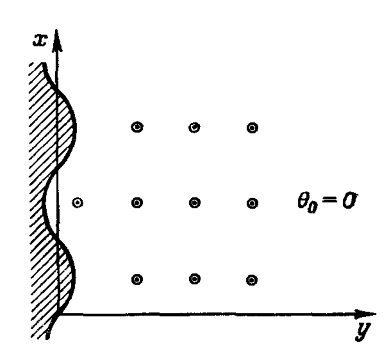
и условие минимума $\mathcal{F}$ дает $\nabla^2 n_y = 0$. Решение, совместное с граничным условием для n_y на поверхности, есть

$$n_y = uq \sin qx e^{-qy}.$$

Энергия на единицу площади стенки равна

$$\mathcal{F}_{\text{пов}} = \frac{1}{2} K \int u^2 q^4 e^{-2qy} \{\sin^2 qx + \cos^2 qx\} \, dy = \frac{1}{4} K u^2 q^3. \qquad (3.37)$$





Фиг. 3.9. Контакт между нематиком и ребристой стенкой. Предполагается, что молекулы в каждой точке расположены касательно к поверхности стенки.

Для $\theta_0 = 0$ это можно получить без искажения. Для $\theta_0 = \pi/2$ должно возникнуть некоторое искажение, простирающееся в нематик на расстояние q^{-1}.

Аналогичное вычисление при произвольном значении угла θ_0 дает

$$\mathcal{F}_{\text{пов}} = \frac{1}{4} K u^2 q^3 \sin^2 \theta_0. \qquad (3.38)$$

В частности, сравнивая это выражение с уравнением (3.29), находим

$$A = \frac{1}{2} K u^2 q^3. \qquad (3.39)$$

Соответствующая экстраполяционная длина b будет порядка

$$\frac{K}{A} = \frac{2}{u^2 q^3} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{\lambda^3}{u^2} \qquad \left(\lambda = \frac{2\pi}{q}\right).$$

Полагая $\lambda = 10^{-4}$ см, $u = 3 \cdot 10^{-5}$ см, найдем $b = 10^{-4}$ см $= 1$ мкм. Этот эффект был найден независимо и более детально обсужден Берреманом [41]. Соответствующие эксперименты описаны в работах [42, 43].

3.1.5. Нематики передают момент кручения

Обычные жидкости не могут передавать статический момент кручения, а нематики — могут. Чтобы понять это свойство нематиков, снова рассмотрим задачу о чистом одномерном кручении между двумя параллельными пластинами (фиг. 3.7). На первой пластине ($y = 0$) преимущественное направление (θ_0), а на второй ($y = L$) — другое преимущественное направление (θ_L). На обеих пластинах предполагается сильное сцепление. В этой ситуации, как было показано, оптимальное состояние нематика — это однородное кручение

$$\frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{\theta_L - \theta_0}{L} = \text{const}. \tag{3.40}$$

Энергия искажения $\mathscr{F}_d$ (на единицу площади пластин) равна

$$\mathscr{F}_d = \frac{K_2}{2L}(\theta_L - \theta_0)^2. \tag{3.41}$$

Величина $\mathscr{F}_d$ зависит от относительной ориентации двух пластин. Таким образом, на вторую пластину (при $y = L$) действует момент кручения со стороны нематика, находящегося вблизи от нее, величиной

$$-\frac{\partial\mathscr{F}_d}{\partial\theta_L} = \frac{K_2}{L}(\theta_0 - \theta_L) = C \tag{3.42}$$

(на единицу площади пластины). Аналогично на первую пластину действует момент кручения со стороны нематика

$$-\frac{\partial\mathscr{F}_d}{\partial\theta_0} = \frac{K_2}{L}(\theta_L - \theta_0) = -C. \tag{3.43}$$

Уравнение (3.43) можно интерпретировать, сказав, что первая пластина передает момент кручения C нематику, а уравнение (3.42) означает, что тот же момент кручения C нематик передает второй пластине. Таким образом, нематик передает момент кручения. Заметим, что $C = -K_2\,(\partial\theta/\partial y)$. Теперь рассмотрим сам нематик и представим, что он разрезан плоскостью ($y = y_0$), параллельной пластинам. Со стороны левой половины на правую действует момент кручения $-K_2\,(\partial\theta/\partial y)_{y_0}$. Наконец, рассмотрим слой ($y_0 < y < y_1$) при произвольном кручении $\theta\,(y)$. Слева на слой действует момент кручения $-K_2\,(\partial\theta/\partial y)_{y_0}$, а справа — момент кручения $+K_2\,(\partial\theta/\partial x)_{y_1}$. Если мы хотим, чтобы слой был в равновесии и если на него не действуют другие силы, то оба эти момента должны уравновешиваться:

$$K_2\left\{\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y_1} - \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{y_0}\right\} = 0,$$

поэтому

$$\frac{\partial\theta}{\partial y} = \text{const}.$$

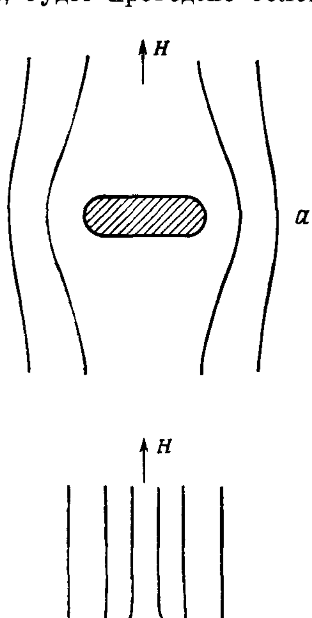
Таким образом, уравнение равновесия (3.27) можно интерпретировать как условие равенства моментов кручения.

Позднее, в разд. 3.5 после обсуждения эффектов, обусловленных магнитным и электрическим полями, будет проведено более общее рассмотрение напряжений и моментов кручения в нематиках.

3.2. Влияние магнитного поля

3.2.1. Молекулярный диамагнетизм

Большинство органических молекул диамагнитно, причем диамагнетизм особенно силен, если молекулы ароматические. Например, в бензольном кольце, помещенном в магнитное поле **H**, *перпендикулярное* его плоскости, возникает ток, стремящийся уменьшить поток сквозь кольцо. При этом силовые линии стремятся вытолкнуться, как показано на фиг. 3.10, *а*, что увеличивает энергию. С другой стороны, если поле **H** приложено *параллельно* кольцу, ток не возникает, силовые линии остаются почти неискаженными и энергия не увеличивается (фиг. 3.10, *б*). Таким образом, молекула бензола стремится ориентироваться так, чтобы **H** было в плоскости кольца.



Фиг. 3.10. Анизотропный диамагнетизм ароматического кольца. (Кольцо перпендикулярно плоскости листа.)

В случае *а* силовые линии искажены больше и энергия выше, чем в случае *б*.

У молекул типичных нематиков, таких, как МББА или ПАА, имеются два ароматических кольца (см. структурные формулы в гл. 1). Если магнитное поле **H** параллельно оптической оси **n** монодоменного нематика, **H** будет в плоскости кольца. Но если **H** перпендикулярно **n**, то для большей части молекул образца **H** будет составлять конечный угол с кольцами. Таким образом, наименьшей энергией обладает конфигурация, в которой *оптическая ось параллельна полю*. Это действительно наблюдается как для ПАА, так и для МББА.

Конечно, взаимодействие, которое мы только что обсудили, очень мало. Действительно, квантовомеханические вычисления показывают, что энергия взаимодействия на молекулу порядка

$(\mu H)^2/E$, где μ — магнетон Бора, а E — энергия электронного возбуждения. Для $H \sim 10^4$ Э, $\mu H \sim 1\,K$, $E \sim 10$ эВ $\sim 10^5 K$ и $(\mu H)^2/E \sim 10^{-5}\,K$, что весьма мало по сравнению с $k_B T$. Таким образом, из-за теплового возбуждения отдельная молекула (например, в газовой фазе) практически не будет ориентироваться любым достижимым полем. Однако если вместо изолированной молекулы мы перейдем к большому образцу нематика, то у нас будет $N \sim 10^{22}$ молекул, могущих вращаться только одновременно. Тогда энергия взаимодействия будет порядка $N(\mu H)^2/E_{эл} \gg k_B T$, и образец действительно будет поворачиваться, так что оптическая ось будет параллельной **H**. Мы увидим в этом разделе, что образец с линейными размерами $\gtrsim 0{,}1$ мм можно ориентировать полем $H \sim 10^3$ Э. Это дает метод приготовления монокристаллов нематика, который весьма полезен как дополнение к технике Шатлена, в которой используются полированные стеклянные стенки.

В меньших образцах часто существует конкуренция между ориентацией осей, вызываемой стенками, и ориентацией, вызываемой полем, что приводит к *искривленным конформациям*. Мы увидим, что при экспериментальном исследовании этих конформаций можно получить полезную информацию об упругих постоянных Франка.

Чтобы изучить эти эффекты, мы должны сначала количественно описать влияние магнитного поля **H** на нематик с директором **n**. Намагниченность **M**, вызываемая магнитным полем, имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \chi_{\parallel}\mathbf{H}, && \text{если } \mathbf{H} \text{ параллельно } \mathbf{n}; \\ \mathbf{M} &= \chi_{\perp}\mathbf{H}, && \text{если } \mathbf{H} \text{ перпендикулярно } \mathbf{n}. \end{aligned} \tag{3.44}$$

Здесь $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ отрицательны (диамагнетизм) и малы (порядка 10^{-7}—10^{-6} ед. СГСЭ). Если **H** составляет произвольный угол с **n**, формула для **M** принимает вид

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp}\mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(\mathbf{H}\cdot\mathbf{n})\,\mathbf{n}. \tag{3.45}$$

В обычных нематиках разность

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \tag{3.46}$$

положительна [1]). Из уравнения (3.45), определяющего намагниченность, можно найти свободную энергию (на 1 см^3)

$$F = F_d - \int_0^H \mathbf{M}\cdot d\mathbf{H} = F_d - \frac{1}{2}\chi_{\perp}H^2 - \frac{1}{2}\chi_a(\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})^2. \tag{3.47}$$

---

[1]) $\chi_a = 1{,}21\cdot10^{-7}$ для ПАА при 122° С,
$\chi_a = 1{,}23\cdot10^{-7}$ для МББА при 19° С.

Более подробные ссылки на значение χ_a приведены в работах [74—76].

Слагаемое $^1/_2\chi_\perp H^2$ не зависит от ориентации молекул (т. е. не зависит от $\mathbf{n}$), и его можно опустить во всех случаях, которые будут обсуждаться ниже. Последнее слагаемое представляет интерес. Заметим, что для $\chi_a > 0$ это слагаемое минимально, если $\mathbf{n}$ коллинеарно $\mathbf{H}$, как было указано выше.

Мы уже видели в разд. 3.1.5, что иногда удобно обсуждать свойства искаженного состояния, пользуясь моментами кручения, а не энергией. В соответствии с классической формулой, магнитный момент Γ_M (на 1 см^3), действующий на намагниченность $\mathbf{M}$, равен

$$\Gamma_M = \mathbf{M} \times \mathbf{H} = \chi_a (\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})\, \mathbf{n} \times \mathbf{H}. \qquad (3.48)$$

Чтобы записать условие равновесия в магнитном поле $\mathbf{H}$, можно действовать двумя (эквивалентными) способами:

1) Мы минимизируем $\int F\, d\mathbf{r}$, где F задается уравнением (3.47). В результате получаем, что вектор $\mathbf{n}$ в каждой точке должен быть параллелен некоторому молекулярному полю, определенному уравнением, подобным уравнению (3.21), где, однако, вместо F_d подставляем F. Это приводит к появлению в $\mathbf{h}$ в дополнение к слагаемым, определенным уравнениями (3.22), магнитного вклада

$$\mathbf{h}_M = \chi_a (\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})\, \mathbf{H}. \qquad (3.49)$$

2) Мы можем также записать, что для каждого элемента объема нематика объемный момент кручения (3.48) должен быть уравновешен поверхностным моментом кручения (3.36) и (3.37), передаваемым соседними областями.

В приведенном ниже обсуждении мы увидим примеры обоих подходов. Исторически уравнения, эквивалентные уравнениям (3.47) и (3.48), по-видимому, были выписаны впервые Цохером [2].

3.2.2. Определение магнитной длины когерентности

3.2.2.1. Простое кручение

Рассмотрим конкурирующие эффекты ориентирования нематика стенкой и магнитным полем. Выберем плоскость стенки в качестве плоскости ($x0z$), причем нематик расположим в области $y > 0$. Предположим, что на стенке имеется направление легкого ориентирования для молекул $\pm 0z$ и что преобладает сильное сцепление в смысле, указанном в разд. 3.1.5.

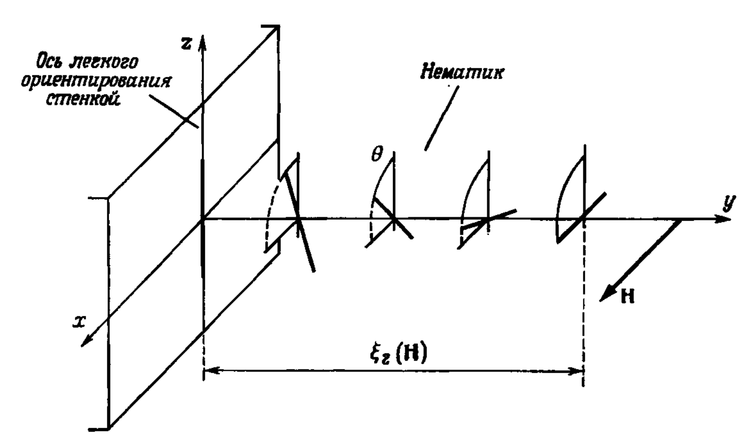
Рассмотрим сначала случай, когда магнитное поле направлено вдоль x, т. е. перпендикулярно оси легкого ориентирования стен-

кой, но в плоскости стенки (фиг. 3.11). Определенно, если мы отойдем далеко от стенки (при большом и положительном y), то найдем, что нематик ориентирован вдоль магнитного поля, как было пояснено в разд. 3.2.1. Ближе к стенке будет расположен переходный слой, где молекулы нематика ориентированы параллельно плоскости ($x0z$), но составляют переменный угол θ (y) с направлением z. Это случай чистого кручения, который относительно просто анализировать.

Магнитный момент Γ_M [см. (3.48)] параллелен оси y и по величине равен

$$\Gamma_M = \chi_a H^2 \sin\theta\cos\theta. \tag{3.50}$$

Рассмотрим слой нематика [площадью 1 см² в плоскости ($x0z$)], простирающийся от y до $y + dy$. Как было показано в разд. 3.1.5,



Фиг. 3.11. Конкуренция между ориентацией стенкой и ориентацией полем. Случай чистого кручения.

на этот слой действуют моменты кручения $-K_2\,(\partial\theta/\partial y)\,|_y$ и $+K_2\,(d\theta/dy)\,|_{y+dy}$. Далее, он подвержен действию объемного момента $\Gamma_M\,dy$. Записывая условия обращения в нуль суммы этих трех вкладов, мы получаем уравнение равновесия

$$K_2\frac{d^2\theta}{dy^2} + \chi_a H^2 \sin\theta\cos\theta = 0. \tag{3.51}$$

Определим длину $\xi_2\,(H)$ уравнением

$$\xi_2\,(H) = \left(\frac{K_2}{\chi_a}\right)^{1/2}\frac{1}{H}. \tag{3.52}$$

Подставляя это значение в уравнение (3.51), получаем

$$\xi_2^2\frac{d^2\theta}{dy^2} + \sin\theta\cos\theta = 0.$$

Его можно решить следующим образом. Умножая на $d\theta/dy$, имеем

$$\xi_2^2 \frac{d}{dy}\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{d\theta}{dy}\right)^2\right\}+\frac{d}{dy}\left(-\frac{1}{2}\cos^2\theta\right)=0.$$

Интегрируя, получаем

$$\xi_2^2\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2=\cos^2\theta+\text{const}. \tag{3.53}$$

Вдали от стенки ($y\to+\infty$) мы ожидаем, что $\theta=\pi/2$ и $d\theta/dy=0$. Таким образом, константа интегрирования в уравнении (3.53) должна исчезнуть:

$$\xi_2\frac{d\theta}{dy}=\pm\cos\theta. \tag{3.54}$$

Возможны оба выбора знака, что будет соответствовать правовинтовой и левовинтовой переходным областям. Эти конформации связаны одна с другой плоскостью зеркального отражения ($y0z$). Выбирая, например, знак плюс, получаем

$$\frac{dy}{\xi_2}=\frac{d\theta}{\cos\theta}=-\frac{du}{\sin u}, \tag{3.55}$$

где мы для удобства ввели $u=(\pi/2)-\theta$. Уравнение (3.55) можно проинтегрировать, введя замену переменных:

$$t=\operatorname{tg}\left(\frac{u}{2}\right),$$

$$\sin u=\frac{2t}{1+t^2},\qquad du=\frac{2dt}{1+t^2},$$

что дает

$$\frac{dy}{\xi_2}=-\frac{dt}{t},$$

$$t=\exp(-y/\xi_2). \tag{3.56}$$

Постоянная интегрирования в уравнении (3.56) была выбрана так, чтобы удовлетворить при $y=0$ (на стенке) условиям $u/2=\pi/4$, $u=\pi/2$ и $\theta=0$.

Уравнение (3.56) показывает, что толщина переходного слоя равна $\xi_2(H)$ согласно уравнению (3.52). Принимая $K_2=10^{-6}$, $\chi_a=10^{-7}$ и $H=10^4$ Э, получаем $\xi_2(H)\approx 3$ мкм. Мы здесь впервые встретились с наиболее удивительным свойством жидких кристаллов: довольно слабые внешние воздействия могут вызвать искажения в масштабе, сравнимом с длиной волны видимого света.

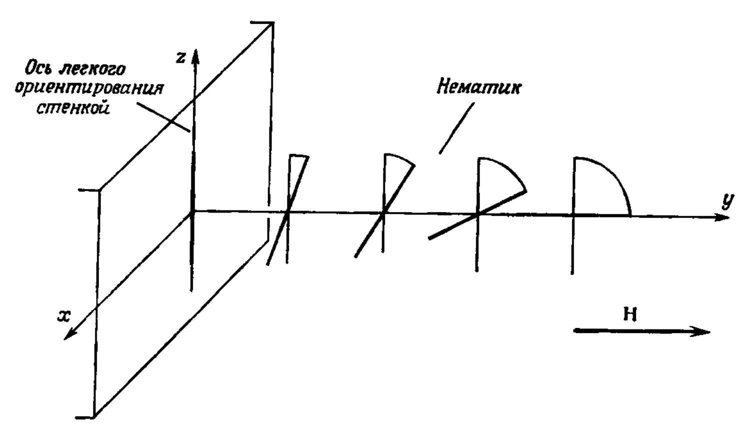
3.2.2.2. Обобщение

Конкуренция между действием стенки и магнитного поля может наблюдаться при различной геометрии. Один из примеров приведен на фиг. 3.12, где на стенке ось легкого ориентирования снова

направлена по Oz, но поле **H** теперь перпендикулярно стенке (вдоль y). В этом случае искажение будет комбинацией продольного и поперечного изгибов.

Интересный эксперимент по оптическому зондированию переходного слоя был проведен недавно на МББА [44].

Вычисления здесь несколько более длинные, и мы не будем обсуждать их в деталях, но общие черты явления сохраняются.



Фиг. 3.12. Конкуренция между ориентацией стенкой и ориентацией полем. Показан случай, когда присутствуют вместе продольный и поперечный изгибы.

Влияние стенки уменьшается экспоненциально на больших расстояниях, и толщина переходного слоя представляет собой некоторое взвешенное среднее из длин

$$\xi_1 = \left(\frac{K_1}{\chi_a}\right)^{1/2} \frac{1}{H} \quad \text{и} \quad \xi_3 = \left(\frac{K_3}{\chi_a}\right)^{1/2} \frac{1}{H}, \tag{3.57}$$

связанных с упругими постоянными K_1 и K_3, для поперечного и продольного изгибов. Три длины ξ_i ($i = 1, 2, 3$) обычно имеют сравнимую величину. В одноконстантном приближении ($K_i = K$) они становятся равными:

$$\xi(H) = \left(\frac{K}{\chi_a}\right)^{1/2} \frac{1}{H}. \tag{3.58}$$

Мы будем называть $\xi(H)$ *магнитной длиной когерентности* нематика. Общую значимость ξ можно пояснить следующим «мысленным экспериментом». Большой образец нематика вначале ориентирован магнитным полем **H**. Затем в малой области, вблизи некоторой точки 0 в нематике, мы действуем на молекулы некоторой другой силой произвольной величины. Это приводит к искажению дальнего порядка в окружающем нематике. Можно пока-

зать [45], что угол между **n** и **H** уменьшается на больших расстояниях r от точки 0 пропорционально

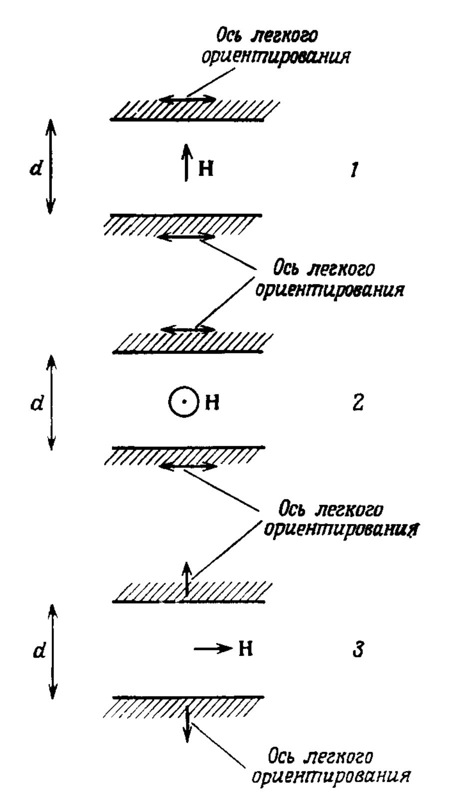
$$\frac{1}{r}\exp\{-r/\xi(\mathbf{H})\}.$$

Таким образом, упорядочение в нематике нарушается только в области с линейными размерами порядка ξ.

3.2.3. Переход Фредерикса

3.2.3.1. Описание эксперимента

Рассмотрим теперь монокристалл нематика толщиной d (~20 мкм), ориентированный между двумя твердыми пластинами.



Фиг. 3.13. Переход Фредерикса в слое нематика в магнитном поле **H**.

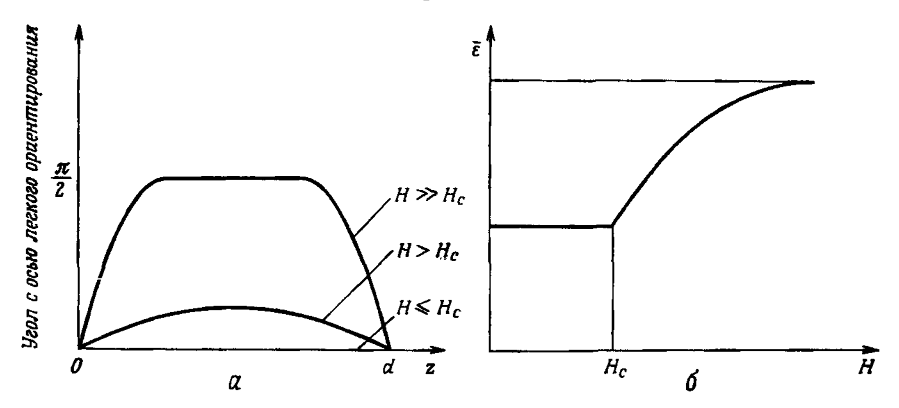
В слабых полях молекулы параллельны направлению легкого ориентирования на стенке. При $H > H_c$ молекулы вблизи центральной части слоя поворачиваются вдоль **H**.

Возможные расположения показаны на фиг. 3.13. Мы будем предполагать сильное сцепление на поверхности пластин. Направление легкого ориентирования на обеих поверхностях может быть

расположено в плоскостях поверхностей (в случаях *1* и *2*) или перпендикулярно им (в случае *3*). Магнитное поле **H** приложено *перпендикулярно направлению легкого ориентирования*. При таком выборе направления **H** магнитный момент [см. (3.28)]

$$\Gamma_M = \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{n} \times \mathbf{H}$$

в неискаженных конфигурациях исчезает ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{H} = 0$). Таким образом, неискаженная конфигурация удовлетворяет уравнению



Фиг. 3.14. *а* — последовательные стадии перехода Фредерикса, наблюдаемые в различных точках слоя; *б* — типичная зависимость измерений эффективной диэлектрической проницаемости $\bar{\varepsilon}$ от поля в переходах Фредерикса для случая *1* или *3*.

локального равновесия даже в присутствии магнитного поля. Ясно, однако, что для больших **H** (т. е. когда $\xi(\mathbf{H}) \ll d$) состоянию с минимумом энергии будет соответствовать другая конформация, где молекулы вытянуты вдоль H в большей части слоя, за исключением двух тонких переходных областей (толщиной ξ) вблизи каждой стенки. При некотором критическом значении H_c между неискаженной и искаженной конформациями должен происходить фазовый переход (фиг. 3.14).

При изучении оптических свойств переход этого типа обнаружил и исследовал Фредерикс в 1927 г. [6—10]. Он имел дело в основном со случаем *3* и показал, что критическое магнитное поле H_c обратно пропорционально толщине образца d:

$$H_c d = \text{const.} \qquad (3.59)$$

Типичные значения H_c составляют 10^4 Э для $d = 10$ мкм. Вскоре после этого Цохер [2] предложил первый вариант континуальной теории и показал, что закон Фредерикса [уравнение (3.59)] является естественным ее следствием.

Перечислим методы, которые можно использовать для экспериментального исследования этого перехода. Они распадаются в основном на два класса:

1. *Макроскопические измерения.* Любое анизотропное свойство, такое, как диэлектрическая проницаемость [46—48] (или теплопроводность [49, 50]), можно использовать для измерения среднего состояния упорядочения. Обычно зондирующее поле (электрическое поле или тепловой градиент) прилагают *перпендикулярно* слою. Это оказывается удобным в случаях *1* и *3*. Средняя диэлектрическая проницаемость $\bar{\varepsilon}(H)$ слоя ведет себя (как функция H), как показано на фиг. 3.14, *б*. При $H < H_c$ нематик не искажен, и $\bar{\varepsilon}(H) = \bar{\varepsilon}(0)$. При $H = H_c$ появляется разрыв в производной $d\bar{\varepsilon}/dH$, который позволяет довольно точно определить величину H_c (это, как мы увидим позднее, дает одну из упругих постоянных). При $H \gg H_c$ $\bar{\varepsilon}(H)$ насыщается, поскольку весь образец ориентирован вдоль H. Из исследования закона насыщения можно также получить информацию об упругих постоянных [1]).

Этот метод не работает в случае *2*, где молекулы все время остаются перпендикулярными зондирующему полю. На самом деле его еще можно использовать, если зондирующее поле сделать *параллельным* слою, как поступают при измерении определенных свойств, таких, как электропроводность или коэффициенты диффузии красителя.

2. *Оптические наблюдения.* Искажения, вызванные магнитным полем, обычно весьма малы в масштабах порядка длины волны видимого света. Это затрудняет их обнаружение. Рассмотрим, например, следующий эксперимент, соответствующий случаю *2*. Пучок света, линейно поляризованного параллельно направлению полировки пластин (мы обозначили это направление через x), пускаем перпендикулярно слою (вдоль оси z). Мы исследуем состояние поляризации прошедшего пучка в поле H, приложенном вдоль оси y.

Ответ вытекает из некой «адиабатической» теоремы, которая была известна уже Могену [28, 29]: даже когда $H > H_c$ и большая часть образца ориентирована вдоль оси y, выходящий пучок все еще линейно поляризован по оси x.

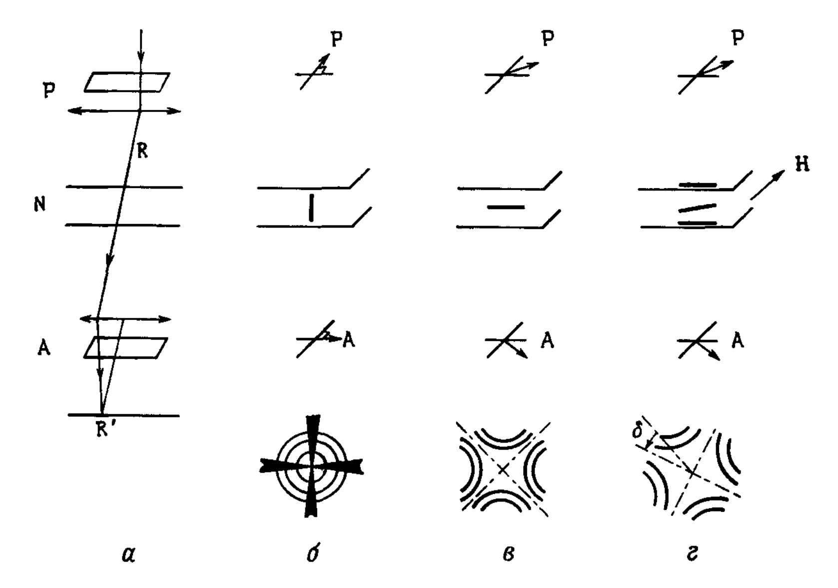
Внутри образца направление поляризации остается всюду параллельным локальной оптической оси; поскольку эта ось направлена по x на обеих пластинах, световой пучок должен быть также поляризован вдоль x. Таким образом, с помощью этого эксперимента наблюдать переход *невозможно*. В действительности изменение поляризации выходящего пучка света начинает наблю-

---

[1]) Отношение упругих постоянных к магнитной анизотропии можно найти из измерений электропроводности в магнитном поле [85*]. — *Прим. ред.*

даться только в гораздо более сильных полях, когда $\xi(H)$ становится сравнимым с длиной волны видимого света λ. Тогда адиабатическая теорема нарушается, и, например, если мы оперируем со скрещенными поляризаторами, темное поле, наблюдаемое при низких магнитных полях, постепенно просветляется.

Таким образом, чтобы проследить за переходом оптически, требуется более современный метод, такой, как *коноскопия* (фиг. 3.15). Слой освещается сходящим пучком. Интерференция



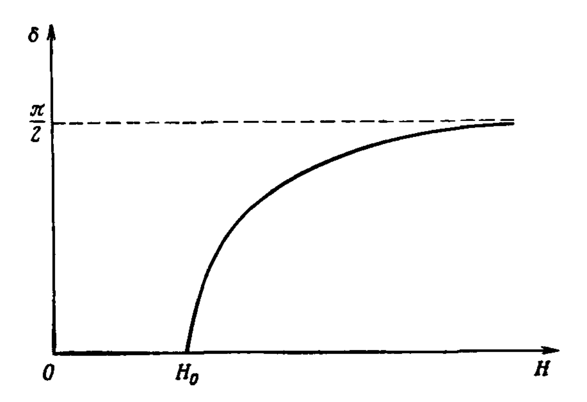
Фиг. 3.15. Принцип коноскопических измерений.

а — схема с поляризатором P, анализатором A и светом, сходящимся на образце нематика N. Каждому направлению падающего светового луча соответствует одна изображающая точка R' в плоскости наблюдения; *б* — гомеотропная текстура → круги; *в* — плоская текстура → гиперболы; *г* — плоская текстура в поле H → гиперболы, расширенные и повернутые на угол δ.

между двумя разрешенными поляризациями для одного пучка зависит от направления пучка. В результате получается характерная интерференционная картина. Этот метод особенно хорошо подходит в случае *3*. Здесь при $H < H_c$ конфигурация гомеотропная, а интерференционная картина обладает симметрией вращения вокруг нормали к слою и представляет собой темные и светлые кольца. При $H > H_c$ симметрия понижается и кольца искажаются. Наконец при $H \gg H_c$ получается картина, характерная для двулучепреломляющего слоя,— гиперболы с одной из осей, параллельной магнитному полю.

Коноскопический метод в применении к нематикам давно использовал Моген [51] и недавно вновь использовали Гарвард-

ская группа [1]) и группа в Орсе [52]. Он применяется не только в случае *3*, но также и в других случаях. В случае *2* при $H = 0$, например, мы начинаем с системы гипербол с одной из осей,



Фиг. 3.16. Зависимость угла поворота δ от поля в эксперименте, схематически показанном на фиг. 3.15, *г* (качественная картина).

параллельной направлению полировки. При $H > H_c$ основной эффект — это поворот картины на угол

$$\delta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{\overline{\sin 2\phi}}{\overline{\cos 2\phi}} \right),$$

где ϕ — локальный наклон оптической оси, вызванный магнитным полем; чертой обозначено среднее по толщине слоя [52]. Вид зависимости $\delta(H)$ приведен на фиг. 3.16.

3.2.3.2. Вычисление критического поля

Можно строго показать, что переход Фредерикса является фазовым переходом второго рода, т. е. что искажения непосредственно выше критического поля малы [2]). Имея это в виду, для трех случаев, изображенных на фиг. 3.13, критическое поле H_c можно вычислить с помощью простых рассуждений. Исходя из неискаженного состояния ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$), рассмотрим небольшое отклонение

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}),$$

где $\delta\mathbf{n} \perp \mathbf{n}_0$ (поскольку $\mathbf{n}^2 = 1$) и $\delta\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$ (поскольку это направление, в котором стремятся ориентироваться молекулы). Есте-

---

[1]) Частное сообщение Р. Мейера [1971].

[2]) Рассмотрение перехода Фредерикса как фазового перехода второго рода см. в работе [86*].— *Прим. ред.*

ственно предположить, что энергия искажения зависит только от z, где z перпендикулярно слою. Энергия искажения (3.15) сводится к следующему:

$$F_d = \frac{1}{2} K_i \left(\frac{\partial \delta \mathbf{n}}{\partial z}\right)^2 \qquad (\text{случай } i), \tag{3.60}$$

где $K_i = K_1$ для случая *1*, $K_i = K_2$ для случая *2*, и $K_i = K_3$ для случая *3*. Магнитная энергия [см. (3.47)] дает вклад

$$F_M = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \delta \mathbf{n}^2. \tag{3.61}$$

Поскольку мы предположили сильное сцепление, то на обеих поверхностях ($z = 0$ и $z = d$) $\delta\mathbf{n}$ должно исчезать. Удобно разложить $\delta\mathbf{n}$ в ряд Фурье

$$\delta \mathbf{n} = \sum_q \delta n_q \sin qz, \qquad q = \nu \frac{\pi}{d}, \tag{3.62}$$

где ν — целое положительное число.

Подставляя это в выражение для свободной энергии и интегрируя по толщине, получим (на 1 см² слоя)

$$\mathcal{F} = (\overline{F}_d + \overline{F}_M)\, d = \frac{d}{4} \sum_q \delta n_q^2 (K_i q^2 - \chi_a H^2) \tag{3.63}$$

Чтобы неискаженное состояние было устойчивым, увеличение свободной энергии $\mathcal{F}$ должно быть положительным для всех значений параметра δn_q:

$$\chi_a H^2 < K_i q^2.$$

Наименьшее значение $q = \pi/d$ ($\nu = 1$) соответствует такому искажению, которое характеризуется половиной длины волны, равной d. Таким образом, критическое поле $H_{c, i}$ соответствует

$$\chi_a = H_{c,i}^2 = K_i \left(\frac{\pi}{d}\right)^2,$$

$$H_{c,i} = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_i}{\chi_a}\right)^{1/2}. \tag{3.64}$$

Уравнение (3.64) можно интерпретировать следующим образом: при критическом поле длина когерентности $\xi_i(H_{c,i})$ равна d/π. Уравнение (3.64) дает зависимость вида $1/d$, найденную экспериментально Фредериксом. Оно указывает также в принципе простой способ *определения трех упругих постоянных*. Применение этого метода см. в работах [6—10].

Все же следует подчеркнуть, что такое определение имеет смысл, если

1) преобладает сильное сцепление [36—39];

2) направление легкого ориентирования перпендикулярно или параллельно слою. Если вместо этого имеет место коническое граничное условие, то появится ненулевой магнитный крутящий момент, действующий на молекулы, и возникнут искажения при произвольно слабых полях [1]).

Задача. В случае *1* (фиг. 3.13) в слабых полях H нематик закручивают, поворачивая верхнюю пластину. Как изменяется критическое магнитное поле H_c в зависимости от угла поворота ψ_0? [53].

Решение. Пусть ось z перпендикулярна пластине ($\mathbf{H} \parallel z$). Рассмотрим конфигурацию вида

$$n_x = \cos\theta(z)\cos\phi(z),$$
$$n_y = \cos\theta(z)\sin\phi(z),$$
$$n_z = \sin\theta(z).$$

Плотность свободной энергии, найденная из уравнений (3.15) и (3.47), равна

$$F = \frac{1}{2}(K_1\cos^2\theta + K_3\sin^2\theta)\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 + \frac{1}{2}\cos^2\theta\,(K_2\cos^2\theta + K_3\sin^2\theta)\left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2\sin^2\theta.$$

Решение, описывающее неискаженное состояние, соответствует $\theta = 0$ и $\phi = \phi_0(z) = \psi_0 z/L$ (L — толщина пластины). Рассмотрим малые отклонения от этого состояния, возникающие при $\theta \to \theta_1(z)$, $\phi = \phi_0 + \phi_1(z)$. С точностью до второго порядка по θ_1 и ϕ_1 имеем

$$F = F_0 + \frac{1}{2}K_1\left(\frac{d\theta_1}{dz}\right)^2 + \frac{1}{2}(K_3 - 2K_2)\left(\frac{\psi_0}{L}\right)^2\theta_1^2 + \frac{1}{2}K^2\left(\frac{d\phi_1}{dz}\right)^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2\theta_1^2.$$

Слагаемое, включающее ϕ_1, не зависит от θ_1, положительно и не приводит к неустойчивости. Но слагаемые, содержащие θ_1, непременно приводят к неустойчивости, если только H больше, чем некоторое критическое поле $H_c(\psi_0)$. Поступая так же, как при нахождении свободной энергии [см. (3.62) и (3.63)], получаем

$$H_c^2(\psi_0) = H_c^2(0)\left[1 + \left\{\frac{(K_3 - 2K_2)}{K_1}\right\}\left(\frac{\psi_0}{\pi}\right)^2\right].$$

Практически нельзя достичь значения угла закручивания ψ_0, большего чем $\pi/2$, поскольку большее закручивание всегда релаксирует из-за рождения «петли дисклинации» на каких-либо дефектах структуры (определение петли дисклинации см. в гл. 4). Это дает

$$\frac{H_c^2(\psi_0) - H_c^2(0)}{H_c^2(0)} \leqslant \frac{K_3 - 2K_2}{4K_1}.$$

[1]) Критическое поле при наклонном к плоскости слоя положении магнитного поля вычислено в работе [87*].— *Прим. ред.*

Подставляя в это неравенство значение постоянных K для ПАА, находим, что правая часть будет порядка $^1/_3$.

Такой эксперимент провели Герритсма, де Жё и ван Зантен [54]. Их результаты согласуются в приведенными выше формулами очень хорошо [1]), за исключением случая очень тонких слоев ($\sim$7 мкм), где, вероятно, становятся важными неровности поверхности и т. п.

В полях $H > H_c$ такое устройство может служить магнитооптическим прибором. Рассмотрим, например, входящий световой пучок, поляризованный параллельно оси легкого ориентирования первой пластины x. В зависимости от величины H возможны два режима:

1) если H не слишком велико, световая волна встречает слабо закрученную структуру и угол поляризации следует за углом $\phi(z)$;

2) если H велико, слой становится в сущности гомеотропным монодоменом и поляризация волны не меняется. Детальное вычисление оптического пропускания как функции поля провел ван Доорн [55].

Переход между этими двумя режимами происходит постепенно, но все же довольно заметно. Такой же метод при использовании в качестве ориентирующего агента не магнитного, а электрического поля предложили независимо Хельфрих и Фергасон.

Задача. Слой нематика (толщиной d) содержит однородную взвесь вытянутых магнитных частиц. Предположим, что момент частицы всегда ориентирован вдоль директора $\mathbf{n}$ (ферронематик). В отсутствие внешних полей имеется направление легкого ориентирования ($\mathbf{n}_0$), либо параллельное, либо перпендикулярное слою. Поле $\mathbf{H}$ теперь приложено антипараллельно намагниченности. Вычислить критическое поле H_c, при котором конформация начинает искажаться (Брошар, 1970) [2]).

Решение. Два возможных случая *а* и *б* приведены на фиг. 3.17. Рассмотрим снова малые искажения:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(z).$$

Намагниченность $\mathbf{M}$ имеет вид $\mathbf{M} = M\mathbf{n}$, где величина M фиксирована магнитным моментом μ частицы и концентрацией частиц c_g ($M = \mu c_g$). Мы предполагаем, что поля, обусловленные $\mathbf{M}$, малы по сравнению с $\mathbf{H}$, и в дальнейшем будем пренебрегать ими. Свободная энергия искажения равна

$$F_d = \begin{cases} \frac{1}{2} K_1 \left(\frac{\partial \delta n_z}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{\partial \delta n_y}{\partial z}\right)^2 & \text{(случай } a), \\ \frac{1}{2} K_3 \left(\frac{\partial}{\partial z} \delta\mathbf{n}\right)^2 & \text{(случай } б). \end{cases}$$

Плотность магнитной энергии в пренебрежении всеми диамагнитными эффектами равна

$$-\mathbf{M}\cdot\mathbf{H} \approx MH\left(1 - \frac{1}{2}(\delta\mathbf{n})^2\right).$$

Как и при переходе Фредерикса, эта неустойчивость вначале возникает для фурье-компоненты $\delta\mathbf{n}_q$ с волновым вектором $q = \pi/d$. Для этой компоненты после интегрирования свободная энергия равна

$$\frac{4\mathcal{F}}{d^2} = \begin{cases} (K_1 \delta n_z^2 + K_2 \delta n_y^2) \frac{\pi^2}{d^2} - MH(\delta n_z^2 + \delta n_y^2) & \text{(случай а)}, \\ \left(K_3 \frac{\pi^2}{d^2} - MH\right) \delta\mathbf{n}^2 & \text{(случай б)}. \end{cases}$$

[1]) Поведение выше порога проанализировали Штринкман и др. [77]

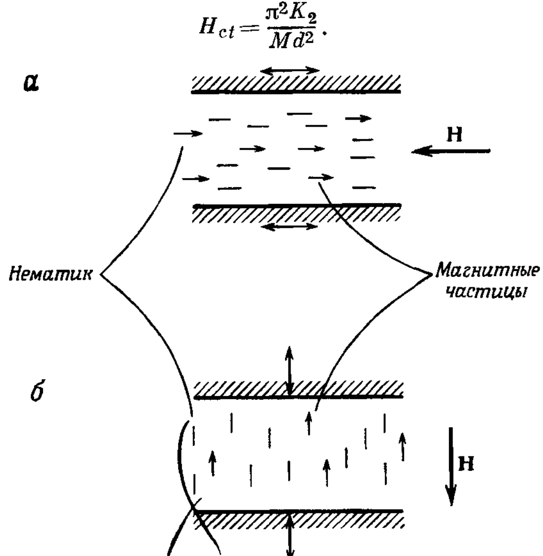
[2]) Более подробно см. в работе [45].— *Прим. ред.*

Случай а: Если $K_1 < K_2$, появляется неустойчивость по отношению к поперечному изгибу, и критическое поле равно

$$H_{cs} = \frac{\pi^2 K_1}{M d^2}.$$

Если $K_1 > K_2$, имеется неустойчивость по отношению к кручению, и критическое поле равно

$$H_{ct} = \frac{\pi^2 K_2}{M d^2}.$$



Фиг. 3.17. Два возможных случая при исследовании петли гистерезиса в ферронематиках.

Случай б: Здесь неустойчивость связана с деформацией продольного изгиба, и критическое поле равно

$$H_{cb} = \frac{\pi^2 K_3}{M d^2}.$$

Заметим, что критическое поле пропорционально $1/d^2$. Для типичных значений $M = 1$ Гс, $K = 10^{-6}$ дин, $d = 3$ мкм, $H_c = 100$ Гс. Основная экспериментальная проблема — получить устойчивый коллоид с требуемыми свойствами.

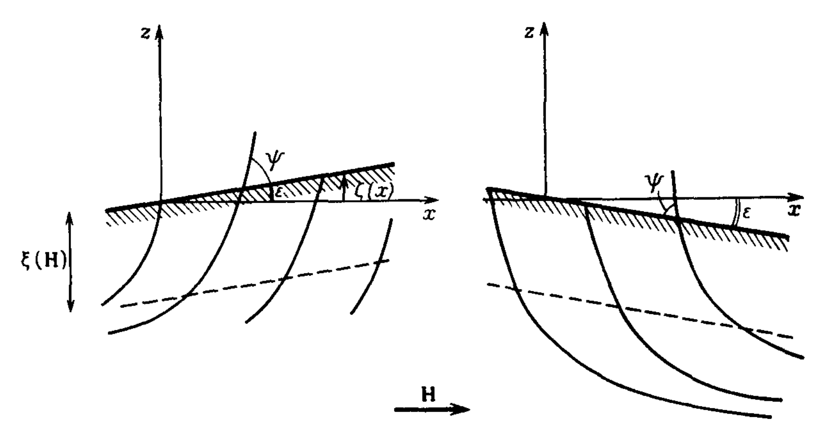
Задача. Горизонтальное поле **H** приложено к свободной поверхности нематика. Обсудить влияние **H** на энергию (на единицу площади) для случая малых углов поворота свободной поверхности относительно горизонтальной оси, перпендикулярной **H** (фиг. 3.18).

Решение. Выберем в качестве плоскости (xy) неискаженную поверхность (**H** параллельно оси x). Искаженная поверхность имеет высоту $\zeta = \varepsilon x$, где ε ($\ll 1$) — угол наклона. Директор **n** находится в плоскости (xy) и составляет переменный угол θ ($z - \zeta$) с осью x. В глубине нематика $[-z + \zeta > \xi$ (**H**)$]$**n** параллельно **H** ($\theta = 0$). На свободной поверхности мы предполагаем сильное сцепление: **n** должно составлять фиксированный угол ψ с плоскостью поверх-

ности ($\psi = 0$ в тангенциальном случае, $0 < \psi < \pi/2$) в коническом случае, $\psi = \pi/2$ в нормальном случае). Это означает, что

$$\theta (z=\zeta) = \pm \psi + \varepsilon.$$

Два знака соответствуют двум типам деформаций (см. фиг. 3.18). Рассмотрим, например, случай $\varepsilon > 0$. Тогда состояние с наименьшей энергией искажения



Фиг. 3.18. **Искажение свободной поверхности нематика в магнитном поле.**

соответствует $\theta(\zeta) = -\psi + \varepsilon$. Энергия искажения легко вычисляется в одноконстантном приближении. Уравнения по форме аналогичны уравнениям из разд. 3.2.2, а именно

$$\xi^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} = \sin\theta\cos\theta,$$

$$\xi^2 \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = \sin^2\theta,$$

$$\xi \frac{d\theta}{dz} = -\sin\theta$$

(определение, соответствующее энергетически наиболее выгодному искажению). Энергия искажения (на 1 см^2) равна

$$\mathcal{F}_d = \frac{1}{2} K \int_{-\infty}^{\zeta} \left\{ \frac{\sin^2\theta}{\xi^2} + \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 \right\} dz = \frac{K}{\xi^2} \int_{-\infty}^{\zeta} \sin^2\theta \, dz =$$

$$= \frac{K}{\xi} \int_{0}^{-\psi+\varepsilon} \sin\theta \, d\theta = \frac{K}{\xi} \{1 - \cos(\psi - \zeta)\}.$$

Разлагая $\mathcal{F}_d$ в ряд до первого порядка по ε, имеем

$$\mathcal{F}_d = \mathcal{F}_d^0 - \frac{K \sin\psi}{\xi} \varepsilon.$$

Заметим, что другой тип искажения с θ, меняющимся от 0 до $\psi + \varepsilon$, привел бы к симметричной формуле

$$\mathcal{F}_{\text{d}} = \mathcal{F}^0_{\text{d}} + \frac{K \sin \psi}{\xi} \varepsilon.$$

К этой энергии должны быть добавлены обычные слагаемые, обусловленные поверхностным натяжением A и силой тяжести g [1]). Обозначая разницу плотности между нематиком и верхней средой ρ, получаем выражение

$$\mathcal{F}_{\text{пов}} = \int\int \left\{ \frac{1}{2} A \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \rho g \zeta^2 (x) \pm \frac{K \sin \psi}{\xi} \frac{d\zeta}{dx} \right\} dx\, dy,$$

где мы обобщили результат на произвольные (медленные) искажения $\zeta (x)$. Для $\rho = 0$ оптимальный наклон будет равен

$$| \varepsilon | = \left| \frac{d\zeta}{dx} \right| = \frac{K \sin \psi}{A\xi} \sim \frac{a}{\xi} \sin \sim 10^{-3},$$

где $A \sim U/2$; U — типичная энергия взаимодействия. Такой наклон можно наблюдать, если плотности почти равны. Если же это не так, то, выбирая *определенный знак в* $\mathcal{F}_{\text{пов}}$ и минимизируя, получаем стандартное уравнение [1])

$$\frac{d^2\zeta}{dx^2} = \frac{\zeta}{\lambda^2}, \qquad \lambda = \sqrt{\left(\frac{A}{\rho g} \right)} \sim 1 \text{ мм}.$$

Новое слагаемое возникает только в граничных условиях на стенках кюветы. Таким образом, поверхность с размерами $\gg \lambda$ остается горизонтальной, если искажения везде одного и того же типа. Но если появляются чередующиеся области с искажением *обоих* типов, поверхность становится шероховатой. Это будет обсуждаться в гл. 4.

3.3. Эффекты, вызываемые электрическим полем, в непроводящих нематиках

Статическое электрическое поле E, наложенное на нематик, вызывает ряд физических эффектов, причем некоторые из них весьма сложны. Они недавно описаны в обзоре Хельфриха [56].

В настоящем разделе мы ограничимся случаем *идеально непроводящих нематиков* [2]).

Даже в этой идеальной ситуации взаимодействие внешнего электрического поля со средой нематика включает по крайней мере два различных процесса. Один связан с анизотропией диэлектрической проницаемости: она приводит к тем же эффектам, что и диамагнитная анизотропия, описанная в разд. 3.2. Второй эффект (открытый Мейером [57]) гораздо менее тривиален: в деформированном нематике во многих случаях может появиться диэлектрическая поляризация. И наоборот, электрическое поле в некоторых случаях может вызвать искажение в объеме нематика.

---

[1]) См. [78].

[2]) Кроме того, чтобы избежать возможного попадания носителей заряда в образец, его нужно отделить от электродов подходящими изолирующими слоями.

3.3.1. Анизотропия диэлектрической проницаемости

Величины статической диэлектрической проницаемости, измеренные вдоль ($\varepsilon_\parallel$) или поперек ($\varepsilon_\perp$) оси нематика, различны. Для общего случая направления электрического поля **E** соотношение между электрической индукцией **D** и полем имеет вид

$$\mathbf{D} = \varepsilon_\perp \mathbf{E} + (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})\,\mathbf{n}. \qquad (3.65)$$

Разность

$$\varepsilon_a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp \qquad (3.66)$$

может быть положительной или отрицательной в зависимости от особенностей химической структуры молекул, составляющих нематик:

1) Если каждая молекула обладает постоянным дипольным моментом, параллельным (или почти параллельным) ее продольной оси, электрическое поле **E** может эффективно ориентировать диполь вдоль оси нематика (если поле направлено, скажем, вдоль $\pm\mathbf{n}$, диполей будет больше вдоль $+\mathbf{n}$, чем вдоль $-\mathbf{n}$). Но поле **E**, перпендикулярное **n**, действует очень слабо. Таким образом, в этом случае $\varepsilon_\parallel > \varepsilon_\perp$. Чтобы реализовать большее значение ε_a, можно присоединить к одному из концов молекулы достаточно полярную группу (в предположении, что она не разрушит нематический порядок), направленную вдоль длинной оси, такую, например, как группа $-C\equiv N$ [1]).

2) Если имеется постоянный дипольный момент, который более или менее перпендикулярен длинной оси, ситуация будет обратной и $\varepsilon_\parallel < \varepsilon_\perp$ [2]). Так обстоит дело в случае ПАА, где преобладает момент, связанный с группой N—O. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для ПАА приведена на фиг. 3.19.

Диэлектрическая анизотропия дает в принципе возможность ориентировать нематик электрическим полем. Электрический вклад в термодинамический потенциал (в расчете на 1 см^3) равен [3])

$$-\frac{1}{4\pi}\int \mathbf{D}\cdot d\mathbf{E} = -\frac{\varepsilon_\perp}{8\pi}E^2 - \frac{\varepsilon_a}{8\pi}(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2. \qquad (3.67)$$

Первое слагаемое не зависит от ориентации. Второе слагаемое представляет интерес: оно благоприятствует параллельному рас-

---

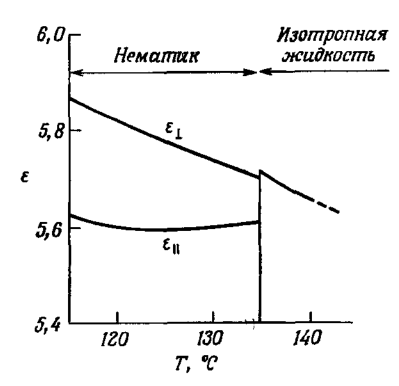
[1]) Анизотропия и частотная зависимость диэлектрической проницаемости некоторых типичных нематиков с положительной диэлектрической анизотропией исследованы в работах [88*, 89*]. — *Прим. ред.*

[2]) Диэлектрические свойства типичных нематиков ПАА и МББА с отрицательной диэлектрической анизотропией исследованы в работах [90*—92*]. — *Прим. ред.*

[3]) Здесь используется потенциал, который нужно минимизировать при фиксированном напряжении на внешних проводниках.

положению (**n** коллинеарно **E**), если $\varepsilon_a > 0$, и перпендикулярному расположению, если $\varepsilon_a < 0$. Например, чистый ПАА располагается перпендикулярно электрическому полю E [1]).

Электрический аналог перехода Фредерикса был известен со времен опытов Фредерикса и Цветкова. Недавно эксперименты и детальные теоретические вычисления провели Грулер и Мейер



Фиг. 3.19. Низкочастотная диэлектрическая проницаемость ПАА [58].

[46] [2]). Формула для критического поля идентична уравнению (3.64), если сделать подстановку

$$\frac{1}{2}\chi_a H^2 \to \frac{\varepsilon_a E^2}{8\pi}.$$

Интересно сравнить относительные эффективности магнитного и электрического полей. С учетом приведенного выше соответствия мы положим $\mathbf{E} = \sqrt{(4\pi\chi_a/\varepsilon_a)}\,\mathbf{H}$. Принимая $\chi_a = 10^{-7}$, $\varepsilon_a = 0{,}1$ и $H = 1$ Гс, получаем $E \simeq 3\cdot 10^{-3}$ СГС ≈ 1 В/см. Таким образом, 1 В/см, грубо говоря, эквивалентен 1 Гс. Однако в некоторых благоприятных случаях ε_a может быть гораздо больше. Выше порога ($E > E_c$) детальный анализ в электрическом случае отличается от магнитного, поскольку искажение поля директора реагирует на распределение поля внутри слоя. Исследование упорядочения для больших образцов в отсутствие влияния стенок в конкурирующих E- и H-полях были проведены Карром [47].

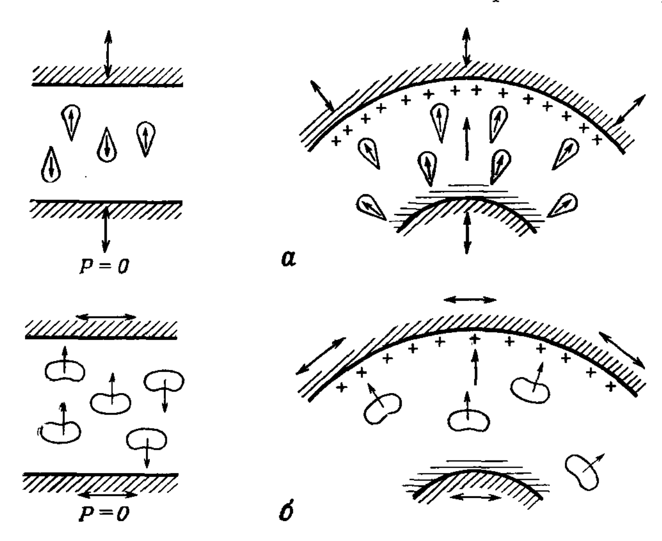
---

[1]) В загрязненном ПАА могут сказаться эффекты проводимости, которые изменяют направление упорядочения; см. гл. 5. (См. также [93*].— *Прим. ред.*)

[2]) Электрический переход Фредерикса является причиной целого ряда оптических явлений, важных для практического использования. Поэтому в последние годы его интенсивно изучают. Наиболее важные теоретические и экспериментальные результаты см. в работах [94*—99*].— *Прим. ред.*

3.3.2. Поляризация, вызванная искажением (флексоэлектрический эффект)

В некоторых твердых телах напряжение вызывает поляризацию **P**. Источником напряжения может служить внешнее давление (piezo). По этой причине эффект называется *пьезоэлектрическим.* В жидких кристаллах поляризацию может создать продольный или поперечный изгиб (flexure). Физическая причина эффекта поясняется фиг. 3.20, взятой из работы Мейера [57].



Фиг. 3.20. Природа двух флексоэлектрических коэффициентов в нематиках.
а — клиновидные молекулы с постоянным моментом дают $P \neq 0$ при поперечном изгибе (например, с помощью подходящих стенок); *б* — банановидные молекулы с моментом, перпендикулярным их длинной оси, дают $P \neq 0$ при продольном изгибе.

Для описания этого эффекта он использовал слово «пьезоэлектричество». Такая терминология может породить определенное непонимание, поскольку давление не влияет на директор **n** в нематике и, таким образом, не способно индуцировать деформацию и связанную с ней поляризацию. Именно по этой причине мы предпочитаем слово «флексоэлектричество» [1]).

Чтобы описать физический эффект, представленный на фиг. 3.20, количественно, сконструируем наиболее общий вид поляризации $\mathbf{P}_d$, которая индуцируется небольшим искажением. Это означает, что мы будем считать $\mathbf{P}_d$ пропорциональной пространственным производным первого порядка директора **n**. Высшие

[1]) В отечественной литературе оставлен термин *пьезоэлектричество.* — *Прим. ред.*

производные будут меньше в соответствии с отношением a/l и пренебрежимо малы в континуальном пределе. Далее, $\mathbf{P}_d$ должно быть *четной* функцией $\mathbf{n}$, поскольку, как уже неоднократно указывалось, состояния $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ эквивалентны. Наконец, $\mathbf{P}_d$ должно преобразовываться как вектор. Наиболее общий вид $\mathbf{P}_d$, удовлетворяющий этим требованиям, есть

$$\mathbf{P}_d = e_1\mathbf{n}\,(\operatorname{div}\mathbf{n}) + e_3(\operatorname{rot}\mathbf{n})\times\mathbf{n}. \tag{3.68}$$

Сюда входят два коэффициента e_1 и e_3 с размерностью электрического потенциала и произвольным знаком. Мы назовем их *флексоэлектрическими коэффициентами*. У молекул, которые весьма асимметричны по форме и обладают большим электрическим дипольным моментом μ_e, флексоэлектрические коэффициенты могут достигать значений порядка μ_e/a^2, где a — характерный молекулярный размер. Во всех других случаях, и в частности, если молекулы не имеют постоянного момента, e_1 и e_3 будут меньше [59] [1]).

В принципе e_1 и e_3 можно найти из экспериментов двух типов:

1) Измеряя поляризацию (или поверхностные заряды), индуцируемую заданным искажением. Это можно сделать с помощью искривленных конденсаторов, как показано на фиг. 3.20. Однако заряды на пластинах конденсатора легко маскируются примесной проводимостью, поэтому для эксперимента требуются сверхчистые материалы.

2) Используя обратный эффект. Если электрическое поле $\mathbf{E}$ приложено к монокристаллу нематика, упорядочение может исказиться, поскольку соответствующее искажение может создать поляризацию $\mathbf{P}_d$, параллельную $\mathbf{E}$. По-видимому, этот обратный эффект наблюдали на МББА Шмидт, Шадт и Хельфрих [60]. Принцип показан на фиг. 3.21. Образец ограничен двумя параллельными стеклянными пластинами, обработанными лецитином для получения гомеотропной текстуры. Однако для предлагаемой интерпретации эксперимента необходимо, чтобы граничные условия *не* соответствовали сильному нормальному сцеплению: угол между молекулами и поверхностью не должен быть фиксирован. Поле E приложено в плоскости слоя (вдоль x). Поскольку в МББА $\varepsilon_\parallel < \varepsilon_\perp$, то, если бы присутствовали одни только диэлектрические эффекты, они стабилизировали бы упорядочение вдоль нормали z к пластинам. Но на практике наблюдается искажение, как показано на фиг. 3.21. Такое искажение является естественным следствием флексоэлектрического эффекта, если предположить, что на обеих граничных поверхностях имеет место слабое сцепление.

---

[1]) Связь пьезоэлектрических коэффициентов с упругими постоянными и параметром порядка найдена в работе [100*]; вклад квадрупольных моментов см. в [106*] — *Прим. ред.*

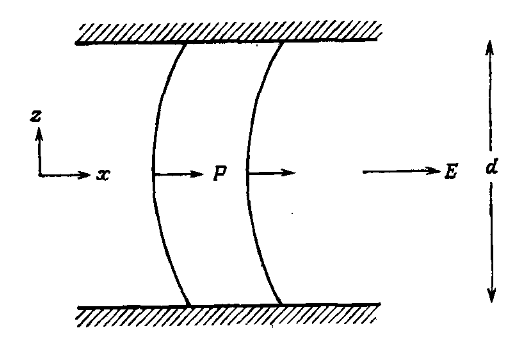
Чтобы показать это, запишем поляризацию $P_{d(x)}$, соответствующую искажению, в виде

$$n_z = \cos\phi(z) \approx 1 \qquad (\phi \ll 1),$$
$$n_x = \sin\phi(z) \approx \phi(z).$$

Из уравнения (3.68) получаем

$$P_{d(x)} = e_3 \frac{\partial\phi}{\partial z}. \tag{3.69}$$

Для простоты ограничимся случаем, когда диэлектрическая анизотропия ε_a пренебрежимо мала. Тогда свободная энергия сводится к двум вкладам: взаимодействию P_d с E и упругой энергии Франка,



Фиг. 3.21. Измерение флексоэлектрического коэффициента e_3. Предполагается, что молекулы слабо сцеплены с обеими стенками. В поле **E** прямые цепочки молекул изгибаются в виде лука. Рисунок сделан для случая положительного e_3.

которая для настоящего случая (при малых ϕ) соответствует деформации типа чистого продольного изгиба. Свободная энергия на единицу объема, таким образом, равна

$$F = -P_{d(x)}E + \frac{1}{2} K_3 \left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2.$$

Подставляя $P_{d(x)}$ и минимизируя F по отношению к $\partial\phi/\partial z$, находим

$$\frac{\partial\phi}{\partial z} = \frac{e_3}{K_3} E,$$
$$\phi = \frac{e_3}{K_3} Ez. \tag{3.70}$$

В последнем уравнении мы выбрали начало координат в средней плоскости слоя. Ясно, что это выражение, приводящее к ненуле-

вым значениям ϕ на обеих пластинах, справедливо только для слабого сцепления. Типичные значения кривизны $\partial\psi/\partial z$ для полей порядка 300 В/см составляют примерно 10 см$^{-1}$ [1]).

В эксперименте, описанном в работе [60], искажения наблюдались интерференционным методом, причем измерялась разность Δl хода лучей с поляризацией по x и y, распространяющихся (вдоль z) через слой. Легко показать, что разность хода равна

$$\Delta l = d(n_e - n_o)\overline{\psi^2} \qquad (\psi \ll 1),$$

где $n_e - n_o$ — разница между показателями преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей, а $\overline{\psi^2}$ представляет среднее по слою толщиной d. Поэтому

$$\overline{\psi^2} = \frac{d^2}{12}\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2.$$

Таким образом, объединяя наши результаты, получаем, что

$$\Delta l = \frac{1}{12}\left(\frac{e_3}{K_3}\right)^2 (n_e - n_o) E^2 d^3. \tag{3.71}$$

Пропорциональность E^2d^3 хорошо подтверждается экспериментальными данными. Из измерений Δl можно, таким образом, найти $|e_3| = 4{,}5\cdot10^{-5}$ ед. СГС.

Знак e_3 можно определить из специального эксперимента. В работе [60] пространственный заряд $\rho = -\operatorname{div}\mathbf{P}$ был найден благодаря появляющейся объемной силе $\rho\mathbf{E}$. В подходящих условиях (концы образца открыты) эта сила создает гидродинамический поток, знак которого легко наблюдать. Отсюда было найдено, что $e_3 > 0$ [2]).

Другим интересным следствием флексоэлектрического эффекта является то обстоятельство, что две искаженные области в нематическом материале, отдаленные друг от друга, могут существенно взаимодействовать посредством кулоновских сил, связанных с их поляризационными зарядами. Эти заряды невелики, но кулоновские силы дальнодействующие, так что эффект может быть значительным. В действительности, если флексоэлектрические коэффициенты велики, возникающий благодаря им вклад в свободную энергию оказывается сравнимым с F_d: описание, основанное только на теории упругости Франка (т. е. только на F_d), оказывается совершенно неправильным [61]. На практике, однако, теория упругости дает приемлемое описание для ПАА. Это может

---

[1]) При определенном соотношении между величиной диэлектрической анизотропии, пьезоэлектрическими коэффициентами и упругими постоянными пьезоэлектрическое искажение не должно наблюдаться [101*].— *Прим. ред.*

[2]) Недавно Хельфрих [102*] предложил другой способ определения суммы пьезоэлектрических коэффициентов.— *Прим. ред.*

быть следствием того факта, что флексоэлектрические коэффициенты не слишком велики. Кроме того, даже если они велики, поскольку ПАА обычно не является очень хорошим изолятором, флексоэлектрические заряды экранируются примесной проводимостью.

3.4. Флуктуации ориентации

3.4.1. Эксперименты по рассеянию света

По внешнему виду нематики мутные. Рассеяние видимого света нематиком примерно в 10^6 раз больше, чем рассеяние обычными изотропными жидкостями. Это в действительности одна из тех причин, которые раньше заставляли сомневаться в самом существовании жидких кристаллов. Заманчиво было предполагать, что они образованы взвесью маленьких кристалликов в жидкой фазе, причем размеры кристалликов сравнимы с длиной волны видимого света. Однако постепенно становилось ясно, что сильное рассеяние света на самом деле является внутренним свойством четко определенной нематической фазы. Первые детальные эксперименты в этой области принадлежат Шатлену [62]. Как мы увидим, они дают нам возможность непосредственно наблюдать *спонтанные флуктуации ориентации* в нематической среде.

Типичная геометрия рассеяния показана на фиг. 3.22. Во всех случаях наиболее важными параметрами являются волновые векторы $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$ падающей и рассеянной волн внутри образца, а также соответствующие поляризации, обозначенные единичными векторами $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$. Разность

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$$

есть «вектор рассеяния». Плоскость ($\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$) — есть «плоскость рассеяния», а угол между $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$ —«внутренний угол рассеяния».

В самом простом случае (случай *1* на фиг. 3.22) оба луча $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$ перпендикулярны оси нематика. В зависимости от того, перпендикулярны или параллельны векторы $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$ оптической оси, распространение света характеризуется «обыкновенным» $n_\perp$ или «необыкновенным» $n_\parallel$ показателями преломления. (Для ПАА при 125 °С для D-линии натрия $n_\parallel \approx 1{,}83$, а $n_\perp \approx 1{,}57$.) Это позволяет рассчитать длины волновых векторов как функции оптической частоты $\omega_0/2\pi$ с помощью соотношения [1])

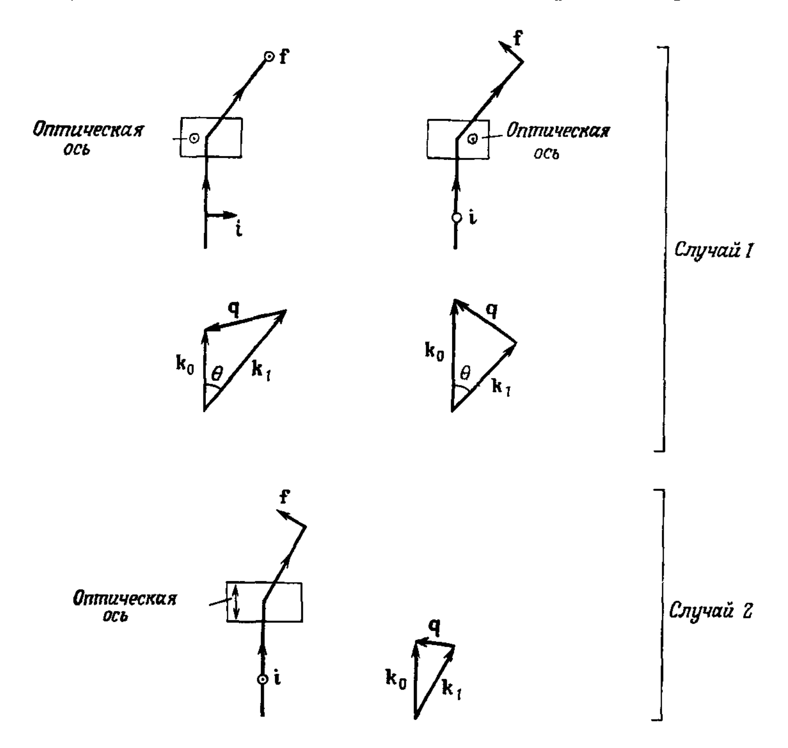
$$k = n\omega_0/c,$$

где c — скорость света. Наконец, можно сконструировать волновой вектор $\mathbf{q}$ для данного угла рассеяния, как показано на фиг. 3.22. Аналогичные (но несколько более сложные) правила имеют место для случая *2*.

[1]) Заметим, что если $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$ непараллельны, то длины $\mathbf{k}_i$ и $\mathbf{k}_f$ различны.

Теперь после уточнения этих геометрических параметров, мы можем перечислить основные результаты Шатлена:

1) Рассеяние оказывается интенсивным при скрещенных поляризаторах, т. е. когда **i** и **f** непараллельны. Слабое остаточное рассеяние, наблюдаемое для параллельных **i** и **f**, вероятно, в основном обусловлено многократным рассеянием.



Фиг. 3.22. Некоторые типичные схемы для изучения рассеяния света монокристаллами нематика.

i и **f** — векторы поляризации (во всех трех примерах **i** и **f** выбраны так, чтобы интенсивность рассеяния была большой).

2) Рассеяние особенно велико при малых **q**. Точный закон зависимости интенсивности от **q** не найден, так как по техническим причинам (коллимация, многократное рассеяние и т. д.) Шатлен не мог работать при слишком малых **q**, которые соответствуют малым углам рассеяния (см. фиг. 3.22, случай *2*).

Привлекательная модель для интерпретации этих данных по рассеянию, как уже упоминалось, должна включать малые объекты [диаметром (*D*) порядка микрон], каждый из которых оптически анизотропен и испускает деполяризованный свет, причем

фазовая когерентность у различных объектов отсутствует. Это представляет собой сущность так называемой теории роев, которой физика нематических жидких кристаллов была заражена в течение 30 лет. На самом же деле нет причин, чтобы директор $\mathbf{n}$ оставался постоянным в области диаметром D, а затем резко менял ориентацию. Энергия, связанная с таким резким изменением, должна быть чрезвычайно большой. Реальная картина гораздо более непрерывная, и ее можно правильно описать с помощью малых флуктуаций $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Обсудим ее теперь более детально.

3.4.2. Флуктуации ориентации и их корреляции в нематических монокристаллах [63]

Рассмотрим образец нематика с оптической осью z. Средний директор $\mathbf{n}_0$ параллелен z. Флуктуации оптической оси в любой точке $\mathbf{r}$ можно описать с помощью малых ненулевых компонент $n_x(\mathbf{r})$, $n_y(\mathbf{r})$. С точностью до второго порядка по n_x и n_y энергия искажения [см. (3.15)] выражается следующим образом:

$$\mathscr{F}_d = \frac{1}{2}\int \left\{K_1\left(\frac{\partial n_x}{\partial x}+\frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + K_2\left(\frac{\partial n_x}{\partial y}-\frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 + K_3\left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2+\left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2\right]\right\} d\mathbf{r}. \tag{3.72}$$

Можно ввести также магнитное поле $\mathbf{H}$, направленное по z. Это приведет к появлению дополнительного слагаемого (найденного из уравнения 3.47):

$$\mathscr{F}_m = \frac{1}{2}\int \chi_a H^2 (n_x^2+n_y^2)\, d\mathbf{r} + \text{const}. \tag{3.73}$$

Удобно разложить $n_x(\mathbf{r})$ и $n_y(\mathbf{r})$ в ряд Фурье с помощью соотношения типа

$$n_x(\mathbf{q}) = \int n_x(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} \qquad \text{и т. д.}$$

Выражая свободную энергию через фурье-компоненты, получаем

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_0 + \frac{1}{2}\Omega^{-1}\sum_q \{K_1 |n_x(\mathbf{q})\, q_x + n_y(\mathbf{q})\, q_y|^2 + K_2 |n_x(\mathbf{q})\, q_y - n_y(\mathbf{q})\, q_x|^2 + (K_3 q_z^2 + \chi_a H^2)\{|n_x(\mathbf{q})|^2 + |n_y(\mathbf{q})|^2\}\}, \tag{3.74}$$

где Ω — объем образца. Для данного $\mathbf{q}$ удобно диагонализовать квадратичную форму (3.74) путем линейного преобразования $(n_x, n_y) \to (n_1, n_2)$. Значение осей *1* и *2* следующее. Мы вводим для каждого $\mathbf{q}$ два единичных вектора $\mathbf{e}_1$ и $\mathbf{e}_2$ в плоскости (xy): $\mathbf{e}_2 \perp \mathbf{q}$; $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$. Компоненты $\mathbf{n}(\mathbf{q})$ вдоль $\mathbf{e}_\alpha$ называются $n_\alpha(\mathbf{q})$

($\alpha = 1, 2$). $n_1(\mathbf{q})$ описывает периодическое искажение, являющееся смесью продольного и поперечного изгибов; $n_2(\mathbf{q})$ описывает периодическое искажение, являющееся смесью кручения и продольного изгиба. Свободная энергия, выраженная через n_1 и n_2, принимает очень простой вид

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2}\Omega^{-1}\sum_{q}\sum_{\alpha=1,\,2} |n_\alpha(q)|^2 (K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_a H^2), \quad (3.75)$$

где $q_\parallel = q_z$ — компонента волнового вектора, параллельная оптической оси, а $\mathbf{q}_\perp = \mathbf{q}\cdot\mathbf{e}_1$ — нормальная компонента. В уравнении (3.75) различные степени свободы выступают независимо. Мы теперь можем определить тепловое среднее значение $|n_\alpha(\mathbf{q})|^2$. Для этого мы предполагаем справедливой *теорему о равнораспределении*: для классической системы [1]) при свободной энергии, квадратичной по амплитудам $n_\alpha(\mathbf{q})$, среднее значение $\mathcal{F}$ на одну степень свободы в тепловом равновесии равно

$$\left\langle \frac{1}{2}\Omega^{-1}|n_\alpha(\mathbf{q})|^2 (K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_a H^2)\right\rangle = \frac{1}{2}k_B T, \quad (3.76)$$

$$\langle |n_\alpha(q)|^2\rangle = (\Omega k_B T)/(K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_a H^2),$$

где скобки $\langle\ \rangle$ означают тепловое среднее. Уравнения (3.76) представляют собой основные формулы теории флуктуации для нематиков [2]).

Из уравнений (3.76) можно найти корреляцию между значениями директора $\mathbf{n}$ в двух различных точках $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ нематика. Согласно общей теореме преобразования Фурье, имеем, например,

$$\langle n_x(\mathbf{r}_1)\, n_x(\mathbf{r}_2)\rangle = \Omega^{-2}\sum_{qq'} \langle n_x(\mathbf{q})\, n_x(-\mathbf{q}')\rangle \exp\{i(\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}_2 - \mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1)\}.$$

Компоненты Фурье $\mathbf{n}(\mathbf{q})$ и $\mathbf{n}(\mathbf{q}')$ для различных значений волнового вектора некоррелированы. Таким образом,

$$\langle n_x(\mathbf{r}_1)\, n_x(\mathbf{r}_2)\rangle = \Omega^{-2}\sum_{q} \langle |n_x(\mathbf{q})|^2\rangle \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}),$$

где

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1.$$

---

[1]) Квантовые поправки к теореме равнораспределения возникают, только если $\hbar\omega_\alpha(\mathbf{q}) \gg k_B T$, где $\omega_\alpha(\mathbf{q})$ — характерная частота колебаний или декремент затухания моды (α, $\mathbf{q}$). Эти моды будут обсуждаться в гл. 5. Для длинных волн ($qa \ll 1$) их характерные частоты действительно много меньше, чем $k_B T$.

[2]) Недавно Дзялошинский, Дмитриев и Кац [103*] учли вклад, вносимый в флуктуации силами Ван-дер-Ваальса. Это дает соответствующие поправки, кубичные по импульсу, к интенсивности рассеянного света.— *Прим. ред.*

Можно теперь перейти от $n_x(\mathbf{q})$ к $n_\alpha(\mathbf{q})$ и использовать теорему о равнораспределении [см. (3.76)]. Вычисления здесь довольно длинны, за исключением одного случая. Если мы примем одноконстантное приближение, знаменатель в уравнении (3.76) станет просто $K(q^2 + \xi^{-2})$, где ξ — магнитная длина когерентности. Тогда

$$\begin{aligned}\langle n_x(\mathbf{r}_1)\, n_x(\mathbf{r}_2)\rangle &= \langle n_y(\mathbf{r}_1)\, n_y(\mathbf{r}_2)\rangle = \\ &= (2\Omega)^{-2} \sum_q \langle |n_1(\mathbf{q})|^2 + |n_2(\mathbf{q})|^2\rangle \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}) = \\ &= (2\pi)^{-3} \int k_B T/\{K(q^2+\xi^2)\} \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}) = \\ &= (k_B T/4\pi K R) \exp(-R/\xi). \qquad (3.77)\end{aligned}$$

Уравнение (3.77) справедливо только в континуальном пределе, т. е. для $R \gg a$. Обсудим сначала случай *нулевого* поля. Тогда ξ бесконечно [см. (3.58)], и корреляция $\langle n_x n_x\rangle$ медленно падает с расстоянием. Зависимость $1/R$ — прямой аналог того, что обнаружено для искажений вокруг плавающего предмета в задаче 1 к разд. 3.5.2.

Заметим, что в нулевом поле нельзя определить характерное расстояние D, при превышении которого корреляции быстро ослабевают. Здесь видно резкое противоречие с моделью роев, которая предполагает сильную корреляцию на расстояниях R, меньших диаметра роя, и нулевую корреляцию на больших расстояниях R.

При различных значениях трех упругих постоянных K_i все еще имеет место медленное ослабление корреляции, пропорциональное $1/R$. Точная формула имеет вид

$$\begin{aligned}&\langle n_x(\mathbf{r}_1)\, n_x(\mathbf{r}_2) + n_y(\mathbf{r}_1)\, n_y(\mathbf{r}_2)\rangle = \\ &= (k_B T/4\pi)\, \{(K_3K_1)^{-1/2} R_1^{-1}\} + \{(K_3K_2)^{-1/2} R_2^{-1}\} \qquad (H=0), \qquad (3.78)\end{aligned}$$

где

$$R_\alpha = \sqrt{(x^2+y^2+z_\alpha^2)},$$
$$z_\alpha = z\,(K_\alpha/K_3)^{1/2}.$$

Такое уменьшение по закону $1/R$ найдено для поперечных корреляций во всех физических системах, где

а) упорядоченное состояние характеризуется привилегированной осью ($\mathbf{n}_0$), но направление $\mathbf{n}_0$ произвольно;

б) силы короткодействующие. Например, аналогичные корреляции найдены в упорядоченной фазе гейзенберговского ферромагнетика в нулевом поле.

Из уравнения (3.77) видно, что при конечном магнитном поле $\mathbf{H}$ радиус корреляции $\mathbf{n}$ равен магнитной длине когерентности ξ. Раньше мы определили ξ как расстояние, на которое прости-

рается искажение, вызванное в нематике локальным воздействием (стенкой, плавающим объектом и т. д.). Эквивалентность этих двух определений есть следствие общего соотношения между функциями отклика и корреляционными функциями [64].

Задача. Обсудить поправки к интенсивности флуктуации $\langle|\delta n_\alpha(\mathbf{q})|^2\rangle$ при учете флексоэлектрического эффекта для чистого нематика (изолятора) во внешнем электрическом поле [61].

Решение. Обозначим через $\delta\mathbf{n}$ вектор $(n_x, n_y, 0)$. Флексоэлектрическая поляризация [см. (3.68)] имеет компоненты $P_\parallel = e_1 \operatorname{div}\delta\mathbf{n}$ и $P_\perp = e_3 = (\partial/\partial z) = \delta\mathbf{n}$. Вводя электрическое поле $\mathbf{E} = -\nabla V$ и смещение $\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ и записывая, что $\operatorname{div}\mathbf{D} = 0$, получаем следующее уравнение для фурье-компоненты потенциала V_q:

$$\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{q}V_q = 4\pi e q_\parallel(\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}_q) = 4\pi e q_\parallel q_\perp n_1(\mathbf{q}),$$

$$e = e_1 + e_3.$$

Теперь можно вычислить термодинамический потенциал G_E при постоянном $\mathbf{E}$ [используя уравнение (3.75)] и термодинамический потенциал $G_D = G_E + \mathbf{E}\cdot\mathbf{D}/4\pi$ при постоянном $\mathbf{D}$. Для настоящей задачи они в действительности равны, поскольку $\mathbf{D}_q$ перпендикулярно $\mathbf{q}$, а $\mathbf{E}_q$ параллельно $\mathbf{q}$. В результате получаем

$$G = \mathscr{F}_\mathrm{d} + \Omega^{-1}\sum_q \frac{\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{q}}{8\pi}|V_q|^2 =$$

$$= \frac{1}{2}\Omega^{-1}\sum_q \left[|n_1(q)|^2\{K_1 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2 + \chi_a H^2 + (4\pi e^2 q_\parallel^2 q_\perp^2/q_\parallel^2\varepsilon_\parallel + q_\perp^2\varepsilon_\perp)\} + \right.$$

$$\left. + |n_2(q)|^2\{K_2 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2 + \chi H^2\}\right].$$

Таким образом, вклад от моды (1) в термодинамический потенциал видоизменяется, и это видоизменение приводит к новой угловой зависимости от $\mathbf{q}$. Можно найти изменение $\langle|n_1(\mathbf{q})|^2\rangle$, пользуясь теоремой о равнораспределении. Соответствующее изменение рассеяния света может служить эффективным способом обнаружения флексоэлектрических эффектов в чистых нематиках.

3.4.3. Рассеяние света на флуктуациях ориентации

Распространение света чувствительно к флуктуациям тензора диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_\perp\delta_{\alpha\beta} + (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)n_\alpha n_\beta.$$

Читатель может удостовериться, что эта формула дает $\varepsilon = \varepsilon_\parallel$ для электрического поля, параллельного $\mathbf{n}$, и т. д.

Флуктуации ε могут возникать от двух источников: а) флуктуаций величины $\varepsilon_\parallel$ и $\varepsilon_\perp$, обусловленных малыми локальными изменениями плотности, температуры и т. д.; б) флуктуаций ориентации $\mathbf{n}$. Это основной эффект, характерный для нематической фазы, который мы теперь и обсудим.

В общем случае анализ рассеяния света *анизотропной* средой при корректном учете изменений показателя преломления при

изменении ориентации луча и корректном определении фотометрических интенсивностей довольно сложен. По этой причине мы ограничимся предельным случаем, когда диэлектрическая анизотропия $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ мала, так что можно считать, что и падающая, и рассеянная волны распространяются в изотропной среде. Это приближение не очень хорошо для материалов, подобных ПАА (где $\varepsilon_{\parallel} = n_{\parallel}^2 \approx 3{,}3$ и $\varepsilon_{\perp} = n_{\perp}^2 = 2{,}3$ при 125 °С). Однако оно позволяет гораздо более точно рассмотреть важнейшие физические черты явления.

Выведем сначала формулу для *сечения рассеяния*. Исходной для нас будет формула, дающая поле, излученное диполем **P**, который осциллирует с угловой частотой ω и расположен в точке **r**:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \left(\frac{\omega^2}{c^2 R}\right) \exp(ikR)\, \mathbf{P}_{\nu}(r), \tag{3.79}$$

где $k = \bar{n}\omega/c$, $\bar{n}$ — средний показатель преломления, $\mathbf{P}_{\nu}$ — компонента **P**, перпендикулярная направлению наблюдения $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ (c — скорость света).

Напишем выражение для поляризации, индуцированной падающей волной $\mathbf{E}_{\text{вход}}(\mathbf{r}) = E\,\mathbf{i} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ (E — амплитуда, $\mathbf{i}$ — единичный вектор, характеризующий поляризацию):

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = (4\pi)^{-1} (\varepsilon(\mathbf{r}) - \mathbf{1})\, E_{\text{вход}}(\mathbf{r}),$$

где **1** означает единичный тензор.

Излученная волна $E_{\text{выход}}(\mathbf{r}')$ получается суммированием всех вкладов типа (3.79) по объему образца. Если $\mathbf{r}'$ достаточно далеко от области рассеяния, множитель $1/R$ можно вынести из-под знака интеграла. Можно записать также $kR = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R} = \mathbf{k}_1 (r' - r)$, где k_1 — волновой вектор в направлении выходящего луча. Проектируя $E_{\text{выход}}$ на направление конечной поляризации $\mathbf{f}$ ($\mathbf{f} \perp \mathbf{k}_1$), получаем

$$\mathbf{f} \cdot \mathbf{E}_{\text{выход}}(\mathbf{r}') = \left(\frac{E}{R}\right) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}')\, \alpha,$$

$$\alpha = \left(\frac{\omega^2}{4\pi c^2}\right) \int_{(\Omega)} \{\mathbf{f} \cdot (\varepsilon(\mathbf{r}) - \mathbf{1}) \cdot \mathbf{i}\} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{3.80}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1.$$

Длина α называется *амплитудой рассеяния*. Заметим, что для $q \neq 0$ слагаемое $(-\mathbf{1})$ в $(\varepsilon(\mathbf{r}) - \mathbf{1})$ не дает вклада в интеграл $\int d\mathbf{r}$. Переходя к компонентам Фурье

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \int_{(\Omega)} \varepsilon(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\, d\mathbf{r},$$

можно записать

$$\alpha = (\omega^2/4\pi c^2)\, \mathbf{i} \cdot \varepsilon(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{f}. \tag{3.81}$$

Дифференциальное сечение рассеяния на единицу телесного угла выходящего луча вокруг направления $\mathbf{k}_1$ равно

$$\sigma = \langle |\alpha|^2 \rangle, \tag{3.82}$$

где скобки обозначают тепловое среднее.

Ограничимся теперь рассмотрением вклада в $\varepsilon(\mathbf{q})$, происходящего от флуктуаций оптической оси $\mathbf{n}$, полагая $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}$, причем $\delta\mathbf{n} = (n_x n_y 0)$, и разлагая ε до первого порядка по $\delta\mathbf{n}$. Используя уравнение (3.78), получаем

$$\mathbf{f}\cdot\varepsilon\cdot\mathbf{i} = \mathbf{f}\cdot\langle\varepsilon\rangle\cdot\mathbf{i} + \varepsilon_\alpha(\mathbf{f}\cdot\delta\mathbf{n})(\mathbf{n}_0\cdot\mathbf{i}) + \varepsilon_\alpha(\mathbf{f}\cdot\mathbf{n}_0)(\delta\mathbf{n}\cdot\mathbf{i}).$$

Первое слагаемое, не зависимое от $\mathbf{r}$, не дает вклада в компоненту Фурье при конечных $\mathbf{q}$. Второе и третье слагаемые линейны по $\delta\mathbf{n}(\mathbf{q})$. Удобно разложить $\delta\mathbf{n}(\mathbf{q})$ по собственным модам n_1, n_2, определенным в предыдущем разделе:

$$\delta\mathbf{n}(\mathbf{q}) = \mathbf{e}_1 n_1(\mathbf{q}) + \mathbf{e}_2 n_2(\mathbf{q}).$$

При возведении амплитуды (3.81) в квадрат и усреднении перекрестные члены, содержащие n_1, n_2, исчезают, и две моды оказываются некоррелированными. Тогда у нас остается

$$\sigma = (\varepsilon_a\omega^2/4\pi c^2)^2 \sum_{\alpha=1,2} \langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_\alpha f_z + i_z f_\alpha)^2, \tag{3.83}$$

где $i_\alpha = \mathbf{e}_\alpha\cdot\mathbf{i}$ и т. д. Окончательная формула для σ получается путем подстановки выражений (3.76) для тепловых средних [1]:

$$\sigma = \Omega\left(\frac{\varepsilon_a\omega}{4\pi c^2}\right)^2 \sum_{\alpha=1,2} k_B T/(K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_a H^2)(i_\alpha f_z + i_z f_\alpha)^2. \tag{3.84}$$

Обсудим сперва порядок величины сечения σ; оно пропорционально объему образца Ω и грубо дается соотношением

$$\sigma \sim \Omega\left(\frac{\varepsilon_a\omega^2}{4\pi c^2}\right)^2 \frac{k_B T}{K q^2} \quad \text{(в отсутствие магнитного поля).} \tag{3.85}$$

Чтобы лучше понять этот результат, сравним его с рассеянием в изотропной жидкости с диэлектрической проницаемостью ε. Здесь флуктуации ε обусловлены в основном флуктуациями плотности. Обозначая локальное разрежение $\theta(\mathbf{r})$, можно записать $\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \varepsilon'\theta(\mathbf{r})$. Соответствующее сечение [которое можно найти из (3.81) и (3.82)] будет выглядеть так:

$$\sigma|_{\text{изотр}} = \Omega(\varepsilon'\omega^2/4\pi c^2)^2(\mathbf{f}\cdot\mathbf{i})^2\langle|\theta(q)|^2\rangle. \tag{3.86}$$

Чтобы найти $\langle|\theta(\mathbf{q})|^2\rangle$, запишем свободную энергию сжатия

$$f_c = \frac{1}{2}\int W\theta^2(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = (W/2\Omega)\sum_q |\theta_q|^2, \tag{3.87}$$

[1]) См. примечание на стр. 123.— *Прим. ред.*

где W^{-1} — изотермическая сжимаемость. Используя теорему о равнораспределении, получаем $\langle | \theta_q |^2 \rangle = \Omega k_B T/W$. Подставляя это в (3.86) и сравнивая с σ, получаем

$$\sigma/\sigma |_{\text{изотр}} \sim (\varepsilon_a/\varepsilon)^2 (W/Kq^2).$$

При оценке порядка величины можно положить $\varepsilon_a/\varepsilon' \sim 1$, $K \sim U/a$ и $W \sim U/a^3$, где U — типичная энергия связи. Это дает

$$\sigma/\sigma |_{\text{изотр}} \sim 1/(qa)^2,$$

причем $2\pi/q$ сравнимо с длиной волны видимого света или даже больше для рассеяния на малые углы. Таким образом, $qa \sim 10^{-3}$, и рассеяние в нематической фазе может быть в 10^6 раз больше, чем рассеяние в изотропной фазе. Физически это означает, что в изотропной жидкости для длинноволновой модуляции ε требуется однородное *растяжение*, и для этого нужна конечная упругая энергия. С другой стороны, в нематической жидкости мы можем изменить ε просто *вращением* оптической оси. Если вращение почти однородно ($q \to 0$), то на это требуется очень малая энергия [см. (3.75) при $H = 0$]. Таким образом, уравнение (3.84) объясняет, почему рассеяние велико, особенно при малых значениях q. Можно учесть и поляризационные эффекты. Рассмотрим, например, случай *1* на фиг. 3.22, где поляризация падающей волны $\mathbf{i}$ перпендикулярна оптической оси $i_z = 0$ и угол рассеяния нулевой ($\mathbf{k}_1$ почти параллельно $\mathbf{k}_0$). Тогда, если $\mathbf{f}$ параллельно $\mathbf{i}$ ($f_z = 0$), поляризационный множитель в уравнении (3.84) исчезает, но при $\mathbf{f}$, перпендикулярном $\mathbf{i}$ ($f_z = 0$) мы получаем большое сечение рассеяния. Аналогичное согласие найдено и для других случаев.

Приведенные выше вычисления уточнили Ланжевен и Бушии [65], введя анизотропию в начальное и конечное состояния (теперь нет необходимости считать ε_a малым). Они использовали эти результаты для обсуждения общего сечения рассеяния, т. е. *рассеивающей способности* нематика, и измерили это рассеяние в МББА, после того как были тщательно исключены эффекты многократного рассеяния. Используя пучки, параллельные и перпендикулярные оптической оси с различной поляризацией, они смогли вычислить из этих данных *три* упругие постоянные. Полученные результаты хорошо согласуются с данными прямых измерений, приведенными в табл. 3.2.

Закончим этот раздел обсуждением информации, которую можно получить из более детальных экспериментов по рассеянию, в частности в области малых q [1]). В большинстве экспериментов

---

[1]) Этот предел интересен по двум причинам: поскольку рассеяние очень велико и поскольку (в случаях *1* и *2*) выходящий пучок распространяется в направлении, для которого показатели преломления хорошо известны и только слабо зависят от угла рассеяния.

абсолютное значение сечения рассеяния не измеряется, но при подходящем выборе геометрии и использовании формул, таких, как (3.83), можно извлечь из экспериментальных данных средние тепловые значения $\langle | n_\alpha (\mathbf{q}) |^2 \rangle$ с точностью до постоянного масштабного множителя.

Если $H = 0$, мы можем ожидать в соответствии с (3.76), что $\langle | n_\alpha (\mathbf{q}) |^2 \rangle$ должно быть обратно пропорционально $K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2$. Изучая зависимость сечения от угла между $\mathbf{q}$ и оптической осью, можно найти отношение K_α / K_3.

В сильном магнитном поле $\mathbf{H}$ флуктуации $\langle | n_\alpha (\mathbf{q}) |^2 \rangle$ ослабевают. Они становятся обратно пропорциональными $K_3 q_\parallel^2 + K_\alpha q_\perp^2 + \chi_a H^2$ [1]). Если χ_a известно, можно измерить *величины* трех упругих постоянных по относительным интенсивностям при различных $\mathbf{q}$. Эксперимент был недавно проведен, причем в качестве ориентирующего фактора вместо магнитного поля $\mathbf{H}$ использовалось электрическое поле $\mathbf{E}$ [66].

При практическом осуществлении возникает небольшое усложнение из-за анизотропии среды. Например, как уже упоминалось, q не стремится к нулю при нулевом угле рассеяния в случае *1* со скрещенными поляризаторами, поскольку величины $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}_1$ различны. Но независимо от этих деталей исследование рассеяния света позволяет количественно измерить упругие постоянные.

Наконец, несколько слов о *температурной зависимости* рассеяния. Основные факторы, выступающие в уравнении (3.85),— это диэлектрическая анизотропия $\varepsilon_a (T)$ и упругая постоянная K (множитель $k_B T$ ничего не дает, кроме слабых эффектов в узкой области существования нематической фазы). Интенсивность (при фиксированном $\mathbf{q}$) в сущности пропорциональна ε_a^2 / K. И ε_a, и K имеют тенденцию к падению (довольно сильному) при $T \to T_c$ (T_c — точка перехода нематик — изотропная жидкость), однако отношение ε_a^2/K зависит от температуры очень слабо. В теории самосогласованного поля Майера — Заупе ε_a линейно по S, а $K \sim S^2$, так что ε_a^2/K не зависит от S. И действительно, температурные эффекты, найденные Шатленом [62], оказались малыми.

Задача. Обсудить влияние сильного магнитного поля на двулучепреломление нематического монокристалла.

Приближенное решение. Влияние магнитного поля $\mathbf{H}$ состоит в уменьшении величины флуктуаций нематика. Полагая всегда $\mathbf{H}$ и $\mathbf{n}_0$ параллельными оси z, оценим флуктуации директора $\mathbf{n}$ в точке $\mathbf{r}$ путем обращения преобразования Фурье [см. (3.76)]

$$\langle n_x^2 (\mathbf{r}) \rangle = (2\pi)^{-3} \int \frac{k_B T}{K (q^2 + \xi^{-2})} d\mathbf{q},$$

где для простоты мы приняли одноконстантное приближение. Интеграл по $\mathbf{q}$ следует обрезать при некотором $q_{\text{макс}} \sim 1/a$ (предел применимости контину-

[1]) Увеличение пропускания в магнитном поле уже давно наблюдали Молл и Орнштейн [79].

альной теории). Проводя интегрирование, получаем

$$\langle n_x^2\rangle = \frac{k_B T}{2\pi^2 K (q_{\text{макс}} - \pi/2\xi)} = \langle n_y^2\rangle.$$

Отсюда мы находим

$$\langle n_z^2\rangle = 1 - \langle n_x^2\rangle - \langle n_y^2\rangle$$

и эффективную анизотропию диэлектрической проницаемости

$$\langle \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}\rangle = \varepsilon_{a0} \langle n_z^2\rangle,$$

где ε_{a0} — диэлектрическая анизотропия при полном упорядочении. Этот результат содержит слагаемое, не зависящее от H, и слагаемое, линейное по $|H|$, которым мы в первую очередь и интересуемся:

$$\langle \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}\rangle = \varepsilon_a (T) + \frac{\varepsilon_{a0} k_B T}{2\pi K \xi} - \varepsilon_a (T) + \frac{\varepsilon_{a0} k_B T \chi_a^{1/2}}{2\pi K^{3/2}} |H|.$$

Полагая $\varepsilon_{a0} \approx 1$, $T = 400$ K, $\chi_a = 10^{-7}$, $K = 10^{-6}$ и $H = 10^5$ Э, получаем поправочное слагаемое порядка $4 \cdot 10^{-4}$, соответствующее изменению анизотропии показателя преломления порядка 10^{-4}. Независимо Алькантара [70] предсказал аномальное слагаемое, пропорциональное $|H|$, для аналогичной задачи в магнитных системах. Однако следует подчеркнуть, что это решение только приближенное. Но во всяком случае было бы интересно наблюдать этот эффект, возможно в импульсном магнитном поле.

Задача. Обсудить корреляцию и рассеяние света нематической пленкой, плавающей на поверхности жидкости (двумерный нематик).

Решение. Предположим, что пленка имеет молекулярную толщину. Такие пленки, вероятно, можно получить для некоторых длинных молекул, плавающих на жидкой поверхности Если температура не слишком велика и если поверхностная плотность имеет подходящую величину, можно постулировать, что локально в каждой точке $\boldsymbol{\rho}$ (x, y) молекулы нематика вытянуты вдоль некоторого направления $\mathbf{n}$ (x, y) в плоскости пленки. Однако, как мы увидим, здесь отсутствует дальний порядок.

Начнем со свободной энергии искажения. Имеются два типа деформаций: продольный и поперечный изгибы. Для простоты примем одноконстантное приближение и запишем

$$F_d = \frac{1}{2} K (\nabla\theta)^2 = \frac{1}{2} K \left\{ \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)^2 \right\}.$$

Здесь F_d — энергия на 1 см², K имеет размерность (ML^2T^{-2}), а θ — угол между $\mathbf{n}$ и фиксированным направлением x в плоскости пленки. Используя теорему о равнораспределении так же, как в уравнении (3.76), для двумерных фурье-компонент волнового вектора $\mathbf{q}$ $(q_x q_y,\ 0)$, получаем

$$\langle |\theta_q|^2\rangle = \frac{k_B T}{K q^2}$$

и после обратного фурье-преобразования

$$\sigma^2 (\rho_{12}) = \langle \{\theta(\boldsymbol{\rho}_1) - \theta(\boldsymbol{\rho}_2)\}^2\rangle = \int\int (2\pi)^{-2}\, 2\, \{1 - \exp(i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_{12})\} \langle |\theta_0|^2\rangle\, dq_x\, dq_y = (k_B T/\pi K) \ln (\rho_{12} a),$$

где $\rho_{12} = |\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}_1|$, a — расстояние обрезания порядка молекулярной длины. Эта формула показывает, что среднее квадратичное отклонение $\sigma^2 (\rho_{12})$

расходится, когда расстояние ρ_{12} между двумя точками наблюдения становится большим. Дальний порядок отсутствует. Закон распределения величины $\delta = \theta(\rho_2) - \theta(\rho_1)$ гауссов:

$$p(\delta) = \sigma^{-1} (2\pi)^{-1/2} \exp(-\delta^2/2\sigma^2).$$

Как мы увидим далее, корреляционная функция, которая представляет интерес для экспериментов по рассеянию света, есть

$$\langle \cos\{2\theta(\rho_1) - 2\theta(\rho_2)\}\rangle = \int \cos(2\delta)\, p(\delta) = \exp(-2\sigma^2) = (a/\rho_{12})^x,$$

где $x(T) = 2k_BT/\pi K$ зависит от температуры и, вероятно, по порядку величины равно единице в температурном интервале, в котором существует локальный порядок в нематике.

Применим теперь этот результат к рассеянию света флуктуациями ориентации. Обозначим через $\mathbf{q}$ проекцию волнового вектора рассеяния на плотность пленки. Безразмерную амплитуду рассеяния в точке ρ можно определить как

$$\alpha = \{2(\mathbf{i}\cdot\mathbf{n})(\mathbf{f}\cdot\mathbf{n}) - (\mathbf{i}\cdot\mathbf{f})\}\, e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}},$$

где $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$ — поляризации падающей и излученной волн. Для простоты мы предполагаем, что оба световых пучка почти вертикальны, так что $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$ находятся в плоскости пленки. Если θ_i и θ_f — углы $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$ с осью x, то можно написать

$$\alpha = \cos(2\theta - \theta_i - \theta_f)\, e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}} = \cos 2(\theta - \bar{\theta})\, e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}},$$

$$2\bar{\theta} = \theta_i + \theta_f.$$

Интенсивность рассеянного света

$$I(\mathbf{q}) = \int \langle \cos^2(\theta_1 - \bar{\theta}) \cos 2(\theta_2 - \bar{\theta})\rangle\, e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_{12}}\, d\boldsymbol{\rho}_{12} =$$

$$= \frac{1}{2} \int \langle \cos^2(\theta_1 - \theta_2)\rangle\, e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_{12}}\, d\rho_{12} = \mathrm{const}\cdot\left(\frac{a^x}{q^{2-x}}\right).$$

Поскольку $x > 0$, расходимость $I(\mathbf{q})$ при малых q слабее, чем в трехмерном нематике.

Эту величину нужно сравнить с интенсивностью рассеяния, обусловленного капиллярными волнами на поверхности жидкости. Безразмерная амплитуда рассеяния этого последнего процесса имеет вид

$$\alpha_c = \left\{\frac{\zeta(\rho)}{b}\right\} (\mathbf{i}\cdot\mathbf{f})\, e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}},$$

где ζ — вертикальное смещение на поверхности раздела, b — размер молекулы. Соответствующая интенсивность есть

$$I_c(\mathbf{q}) = \langle |\zeta(\mathbf{q})|^2\rangle (\mathbf{i}\cdot\mathbf{f})/b^2 = (k_BT/Ab^2q^2)(\mathbf{i}\cdot\mathbf{f})^2,$$

где A — поверхностное натяжение. Отношение двух интенсивностей, таким образом, равно

$$I/I_c = \left[\frac{Ab^2}{k_BT}\right] (qa)^x (\mathbf{i}\cdot\mathbf{f})^{-2}.$$

Ab^2/k_BT часто бывает порядка единицы, но $qa \ll 1$. Таким образом, рассеяние из-за флуктуаций ориентации доминирует, только если, во-первых, $x(T)$ не слишком велико и, во-вторых, векторы поляризации $\mathbf{i}$ и $\mathbf{f}$ взаимно перпендикулярны.

3.5. Гидростатика нематиков

3.5.1. Свободная энергия и молекулярное поле

В разд. 3.1.5 и 3.2.2 мы обсудили передачу нематиком момента в случае простого кручения. Иногда бывает полезно определить напряжения и моменты для более общих случаев, как впервые это сделал Эриксен [67]. Мы рассмотрим этот вопрос, ограничиваясь для простоты несжимаемым нематиком в однородном магнитном поле $\mathbf{H}$. Предположим, что электрическое поле отсутствует и не наблюдается флексоэлектрический эффект. Тогда плотность свободной энергии обусловлена тремя вкладами:

$$F = F_{\mathrm{d}} + F_{\mathrm{m}} + F_{\mathrm{g}}. \tag{3.88}$$

Здесь F_{d} — энергия искажения [уравнение (3.15)], F_{m} — магнитная энергия, определенная уравнением (3.47), и $F_{\mathrm{g}} = \rho\phi$, где ϕ — гравитационный потенциал, ρ — плотность. Основная идея, выраженная уравнениями (3.21) и (3.49),— это концепция *молекулярного поля* $\mathbf{h}(\mathbf{r})$:

$$h_\alpha = \partial_\gamma \pi_{\gamma\alpha} - \frac{\partial F_{\mathrm{d}}}{\partial n_\alpha} + \chi_\alpha (\mathbf{n}\cdot\mathbf{H}) H_\alpha, \tag{3.89}$$

где мы использовали обозначения

$$\pi_{\gamma\alpha} = \frac{\delta F_{\mathrm{d}}}{\delta(\partial_\gamma n_\alpha)} = \frac{\delta F_{\mathrm{d}}}{\delta g_{\gamma\alpha}}. \tag{3.90}$$

Как пояснено в разд. 3.1, условия равновесия для директора состоят в параллельности $\mathbf{h}$ и $\mathbf{n}$ во всех точках:

$$h_\alpha = \lambda(\mathbf{r})\, n_\alpha. \tag{3.91}$$

3.5.2. Напряжения и силы

Уравнение (3.91) было получено при рассмотрении изменения полной свободной энергии $\delta f_{\text{полн}}$ при малых поворотах $\mathbf{n}$. Исследуем теперь $\delta f_{\text{полн}}$ для другого типа изменений, когда центры тяжести молекул смещаются в пространстве, но *каждая молекула сохраняет свою ориентацию*. В этом случае $\delta f_{\text{полн}}$ отлично от нуля. Чтобы увидеть это, мы можем начать рассмотрение с нашего обычного простого случая; слой нематика площадью S и толщиной L находится между двумя стенками с тангенциальными граничными условиями. Предполагается, что оси легкого ориентирования на обеих стенках составляют угол α и в слое существует кручение $\theta(0) - \theta(L) = \alpha$. Энергия искажения равна

$$f_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\alpha}{L}\right)^2 LS = \frac{1}{2} K_{22}\alpha^2 \frac{S}{L}. \tag{3.92}$$

Если мы увеличиваем толщину L на δL (сохраняя прежний объем $SL = \mathrm{const}$), то получаем ненулевое значение δf_d:

$$\frac{\delta f_{\mathrm{d}}}{f_{\mathrm{d}}} = \frac{\delta S}{S} - \frac{\delta L}{L} = -\frac{2\delta L}{L} \qquad (3.93)$$

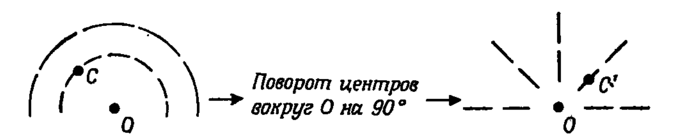
(нематик стремится уменьшить f_{d}, увеличивая свою толщину). Описанное искажение можно получить, смещая молекулы без изменения их директора: если $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ есть смещение молекулы, первоначально расположенной в точке $\mathbf{r}$, можно выбрать

$$u_y = y\left(\frac{\delta L}{L}\right) \qquad \text{(по нормали к слою)},$$

$$\left.\begin{aligned} u_x &= -x\left(\frac{\delta L}{L}\right) \\ u_z &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(в плоскости слоя)}$$

и получить ненулевое значение δf_d в соответствии с уравнением (3.93).

Если молекулы сохраняют свою прежнюю ориентацию, то даже смещение $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, соответствующее чистому вращению, может изменить f_{d}. Это уже подчеркивалось на фиг. 3.2. Другой пример показан ниже.



Мы исходим из состояния чистого продольного изгиба, затем смещаем центры всех молекул путем поворота на 90° и получаем состояние чистого поперечного изгиба. Таким образом, если упругие постоянные продольного и поперечного изгибов различаются, то f_{d} изменится.

Теперь вычислим δf_{d} более подробно. Мы выберем молекулу, находящуюся в точке $\mathbf{r}$ с директором $\mathbf{n}(\mathbf{r})$. Затем сместим ее из точки $\mathbf{r}$ в точку $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$, удерживая директор в прежнем направлении. Конечное распределение директора в пространстве задается новой функцией $\mathbf{n}'(\mathbf{r}')$ и

$$\mathbf{n}'(\mathbf{r}') = \mathbf{n}'(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = \mathbf{n}(\mathbf{r}). \qquad (3.94)$$

Новому искаженному состоянию соответствуют производные

$$\frac{\partial n'_\gamma}{\partial r'_\beta} = \frac{\partial n_\gamma}{\partial r_\alpha}\frac{\partial r_\alpha}{\partial r'_\beta}. \qquad (3.95)$$

Поскольку $\mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{u}$, имеем

$$\frac{\partial r_\alpha}{\partial r'_\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial r'_\beta} \simeq \delta_{\alpha\beta} - \partial_\beta u_\alpha,$$
$$\frac{\partial n'_\gamma}{\partial r'_\beta} - \frac{\partial n'_\gamma}{\partial r'_\beta} = -(\partial_\alpha n_\gamma)\,\partial_\beta u_\alpha, \tag{3.96}$$

где мы оставили только слагаемые первого порядка по $\mathbf{u}$ и обозначили, как обычно, $\partial/\partial r_\beta \equiv \partial_\beta$.

Рассмотрим теперь элемент нематика (d^3r) вокруг точки $\mathbf{r}$, которая переходит в точку $\mathbf{r}'$ ($d^3r = d^3r'$ из-за предположения о несжимаемости). Изменение энергии искажения этого элемента будет, согласно уравнениям (3.90) и (3.96),

$$d^3\mathbf{r}\pi_{\beta\gamma}(-\partial_\alpha n_\gamma)(\partial_\beta u_\alpha). \tag{3.97}$$

Таким образом, мы можем записать полное изменение δf_d как интеграл по начальному объему образца

$$\delta F_d = \int \sigma^d_{\beta\alpha}\partial_\beta u_\alpha d^3\mathbf{r}, \tag{3.98}$$

где мы ввели тензор 2-го ранга σ^d («тензор напряжений искажения»), уравнением

$$\sigma^d_{\beta\alpha} = -\pi_{\beta\gamma}\partial_\alpha n_\gamma. \tag{3.99}$$

Заметим, что тензор σ^d, вообще говоря, *несимметричен* ($\sigma^d_{\beta\alpha} \neq \neq \sigma^d_{\beta\alpha}$). В уравнении (3.98) смещение $\mathbf{u}$, соответствующее чистому вращению центров тяжести (и фиксированному $\mathbf{n}$), обычно изменяет энергию, как пояснялось выше [см. (3.94)]. Асимметрия σ^d описывает этот эффект. Единственный случай, когда σ_d становится симметричным, получается при равенстве трех упругих постоянных. В этом случае, как легко проверить, F_d становится инвариантным относительно вращения в $\mathbf{u}$-пространстве и в $\mathbf{n}$-пространстве по отдельности.

Возвратимся к уравнению (3.98). Чтобы получить полное выражение для изменения свободной энергии, мы должны произвести следующие изменения:

1. Поскольку ограничились несжимаемыми нематиками

$$\operatorname{div}\mathbf{u} = 0,$$

то должны использовать не полную свободную энергии $f_{\text{полн}}$, а несколько иную величину

$$f = f_{\text{полн}} - \int p(\mathbf{r}) \operatorname{div}\mathbf{u}\, d^3\mathbf{r},$$

где $p(\mathbf{r})$ — неизвестная функция $\mathbf{r}$, которую мы назовем *давлением*. Здесь играет роль множитель Лагранжа: минимум f для произвольного смещения $\mathbf{u}$ будет совпадать с минимумом $f_{\text{полн}}$

для смещения **u**, которое оставляет плотность постоянной величиной. Вид функции $p(\mathbf{r})$ будет найден позднее из условия равновесия [см. (3.107)]. Введение давления приводит к изменению формы напряжения. Будем полагать

$$\delta f = \int \sigma^{e}_{\beta\alpha} \partial_\beta u_\alpha d^3\mathbf{r},$$

где

$$\sigma^{e}_{\beta\alpha} = \sigma^{d}_{\beta\alpha} - p\delta_{\alpha\beta}. \tag{3.100}$$

Мы будем называть σ^e *напряжением Эриксена*. Заметим, что (подобно σ^d) σ^e, вообще говоря, не является симметричным тензором.

2. Следует включить члены, содержащие F_m и F_g. Для простоты мы предположим теперь, что магнитное поле **H** постоянно в пространстве. По существу это справедливо для всех экспериментов, проведенных к настоящему времени. Тогда единственная внешняя сила, действующая на молекулы, есть сила тяжести; это добавляет к подынтегральному выражению в (3.98) слагаемое $+u_\alpha \partial_\alpha F_g$.

3. Мы должны теперь допустить малые изменения **n** в каждой точке $\mathbf{n} \to \mathbf{n} + \delta\mathbf{n}$, как и в уравнениях, определяющих молекулярное поле. Это добавляет к подынтегральному выражению слагаемые, фигурирующие в уравнении (3.20). Преобразуем их с помощью интегрирования по частям, как было сделано в уравнении (3.20), однако теперь нужно следить за тем, чтобы не потерялись поверхностные слагаемые. Они записываются в виде

$$\int \pi_{\beta\gamma} \delta n_\gamma \, dS_\beta,$$

где dS_β — векторный элемент поверхности образца.

Группируя все эти вклады, мы получаем полную вариацию f:

$$\delta f = \int \{\sigma^{e}_{\beta\alpha} \partial_\beta u_\alpha + u_\alpha \partial_\alpha F_g - h_\gamma \delta n_\gamma\} \, d^3\mathbf{r} + \int \pi_{\beta\gamma} \delta n_\gamma \, dS_\beta. \tag{3.101}$$

Теперь, интегрируя первое слагаемое по частям, получаем

$$\delta f = \int \{-u_\alpha \phi_\alpha - h_\gamma \delta n_\gamma\} \, d^3\mathbf{r} + \int \{\sigma^{e}_{\beta\alpha} u_\alpha + \pi_{\beta\gamma} \delta n_\gamma\} \, dS_\beta. \tag{3.102}$$

В уравнении (3.102) вектор

$$\phi_\alpha = \partial_\beta \sigma^{e}_{\beta\alpha} - \partial_\alpha F_g \tag{3.103}$$

выступает как *сила, действующая на единицу объема* образца.

Условие гидростатического равновесия есть $\phi = 0$. Покажем теперь, что это условие автоматически удовлетворяется, если уравнение (3.91) справедливо, при условии, что выбрано соответствующее распределение давления. Подставляя уравнения

(3.100) и (3.99) для напряжения Эриксена в уравнение (3.103), получаем

$$\phi_\alpha = -\pi_{\beta\gamma}\partial_\alpha\partial_\beta n_\gamma - \partial_\alpha n_\gamma(\partial_\beta\pi_{\beta\gamma}) - \partial_\alpha(p+F_g). \qquad (3.104)$$

Величину $\partial_\beta\pi_{\beta\gamma}$ во втором слагаемом можно связать с молекулярным полем h_γ [см. (3.89)]. Это дает

$$\phi_\alpha = -\pi_{\beta\gamma}\partial_\alpha\partial_\beta n_\gamma - \partial_\alpha n_\gamma \frac{\partial F_d}{\partial n_\gamma} - \partial_\alpha(p+F_g) + \partial_\alpha n_\gamma \chi_a H_\gamma n_\delta H_\delta - h_\gamma \partial_\alpha n_\gamma. \qquad (3.105)$$

Вспоминая, что $\pi_{\beta\gamma}$ есть частная производная F_d [см. (3.90)], мы видим, что первые два слагаемых (3.105) добавляются к $-\partial_\alpha F_d$. Четвертое слагаемое есть $-\partial_\alpha F_m$. Наконец, если уравнение (3.91) справедливо, последнее слагаемое дает

$$-\lambda n_\gamma \partial_\alpha n_\gamma = -\frac{1}{2}\lambda\partial_\alpha(\mathbf{n}^2) = 0.$$

Тогда ϕ_α сводится к

$$\phi_\alpha = -\partial_\alpha(F_d + F_m + F_g + p), \qquad (3.106)$$

и условие гидростатического равновесия ($\phi_\alpha = 0$) налагает следующее ограничение на p:

$$p(\mathbf{r}) = -(F_d + F_m + F_g) + \text{const}. \qquad (3.107)$$

Возвращаясь к уравнению (3.102), рассмотрим теперь два поверхностных слагаемых. Первое слагаемое представляет собой работу, совершенную над образцом ограничивающими его стенками, если стенки смещаются на величину u_α, но директор на стенках остается неизменным ($\delta\mathbf{n} = 0$). Второе слагаемое представляет другой тип работы, совершенной стенками, когда их движение вызывает изменение $\mathbf{n}$ на поверхности: мы обсуждали пример такого эффекта в разд. 3.1.5, где рассмотрели слой нематика, закрученный между двумя полированными стеклами.

Другие определения напряжения. Определение тензора напряжения Эриксена основывалось на работе, произведенной, когда молекулы смещаются, но каждая молекула сохраняет свою первичную ориентацию. Однако этот способ определения неоднозначен. Другой способ приведет к другому тензору напряжения. Чтобы иллюстрировать это утверждение, мы опишем тензор напряжения $\sigma^M_{\alpha\beta}$, который фактически связан с тензором, использованным Гарвардской группой [68].

Операции, используемые при определении σ^M, будут следующими:

1. Центры тяжести молекул смещаются на $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. В то же время директор поворачивается на угол, равный локальному вращению

центров тяжести. Соответствующий вектор вращения равен $\frac{1}{2}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{u}$, а изменение $\mathbf{n}$, которое при этом возникает и которое мы будем называть $\delta^{(1)}\mathbf{n}$, равно

$$\delta^{(1)}\mathbf{n} = \frac{1}{2}(\mathrm{rot}\,\mathbf{u}) \times \mathbf{n}$$

или в компонентах

$$\delta^{(1)}n_\alpha = \frac{1}{2}(n_\beta \partial_\beta u_\alpha - n_\beta \partial_\alpha u_\beta).$$

Изменение полной свободной энергии f, возникающее от этой первой операции, равно

$$\delta f^{(1)} = \int \sigma^{\mathrm{M}}_{\beta\alpha} \partial_\beta u_\alpha \, d\mathbf{r} + \int \pi_{\beta\gamma} \delta^{(1)} n_\gamma \, dS_\beta.$$

При сравнении с приведенными выше уравнениями можно удостовериться, что

$$\sigma^{\mathrm{M}}_{\alpha\beta} = \sigma^{\mathrm{e}}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(n_\beta n_\alpha - h_\alpha n_\beta).$$

2. Вторая операция состоит в произвольном вращении директора в каждой точке, которое вызывает изменение $\delta\mathbf{n}^{(2)}(\mathbf{r})$. Полное изменение $\mathbf{n}$, таким образом, распадается на две части:

$$\delta\mathbf{n} = \delta^{(1)}\mathbf{n} + \delta^{(2)}\mathbf{n}.$$

Изменение свободной энергии, связанное с этой второй операцией, есть

$$\delta f^{(2)} = \int (-\mathbf{h} \cdot \delta^{(2)}\mathbf{n}) \, d\mathbf{r} + \int \pi_{\beta\gamma} \delta^{(2)} n_\gamma \, dS^\beta.$$

Этот новый способ определения может показаться на первый взгляд более сложным. На самом же деле для изучения динамики разделение $\delta\mathbf{n}$ на $\delta\mathbf{n}^{(1)}$ и $\delta\mathbf{n}^{(2)}$ имеет вполне определенный физический смысл: $\delta\mathbf{n}^{(1)}$ соответствует консервативному движению, а $\delta\mathbf{n}^{(2)}$ всегда связано с некоторым трением.

3.5.3. Равновесие моментов кручения

Внешние силы, действующие на образец,— это магнитное поле $\mathbf{H}$ и гравитационная сила $\rho\mathbf{g} = -\nabla F_{\mathbf{g}}$. Результирующий момент кручения есть

$$\int \{\mathbf{M} \times \mathbf{H}) + \mathbf{r} \times \rho\mathbf{g}\} \, d^3r.$$

В равновесии этот момент должен компенсироваться действием стенок. Приведенный объемный интеграл должен обращаться в поверхностный интеграл, к вычислению которого мы теперь перейдем.

Будем исходить из *вращательного тождества*, которому удовлетворяет энергия искажения F_d. Как уже отмечалось в разд. 5.1, F_d инвариантно в том (и только в том) случае, если мы одновременно поворачиваем центр тяжести и директор на один и тот же угол ω. Это означает, что если одновременно

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{r}) &= \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{r}, \\ \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}) &= \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{n}, \end{aligned}\right\} \tag{3.108}$$

то энергия искажения не изменится.

Запишем уравнения (3.108) в тензорных обозначениях

$$\left.\begin{aligned} \partial_\beta u_\alpha &= \varepsilon_{\alpha\mu\beta}\omega_\mu, \\ \delta n_\gamma &= \varepsilon_{\gamma\mu\rho} n_\rho \omega_\mu, \end{aligned}\right\} \tag{3.108a}$$

где $\varepsilon_{\alpha\mu\beta}$ — символ Леви-Чивиты ($\varepsilon_{xyz} = -\varepsilon_{yxz} = 1$, $\varepsilon_{xx\beta} = 0$ и т. д.). Теперь подставим (3.108а) в выражение для δf_d [см. (3.101)] и получим

$$\delta f_d = \omega_\mu \int \left\{ \sigma^d_{\beta\alpha}\varepsilon_{\alpha\mu\beta} + \frac{\partial F_d}{\partial n_\gamma}\varepsilon_{\gamma\mu\rho}n_\rho + \pi_{\beta\gamma}\varepsilon_{\gamma\mu\rho}\partial_\beta n_\rho \right\} d^3r = 0. \tag{3.109}$$

Для каждого значения μ (x, y или z) коэффициент при ω_μ должен исчезать. Это дает ожидаемое тождество, которое удовлетворяется любой скалярной функцией F_d [зависящей от $\operatorname{div}\mathbf{n}$, $\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n}$ и $(\mathbf{n}\times\operatorname{rot}\mathbf{n})^2$]. Преобразуя второе слагаемое в уравнении (3.109) с помощью уравнения (3.89), получаем

$$\int \varepsilon_{\alpha\mu\beta}\sigma^d_{\beta\alpha}\, d^3r + \int \varepsilon_{\gamma\mu\rho}\{-h_\gamma n_\rho + n_\rho\partial_\beta\pi_{\beta\gamma} + \\ + \chi_a(\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})H_\gamma n_\rho + \pi_{\beta\gamma}\partial_\beta n_\rho\}\, d^3r = 0. \tag{3.110}$$

Слагаемое $\varepsilon_{\gamma\mu\rho}n_\rho h_\gamma = (\mathbf{n}\times\mathbf{h})_\mu$ в равновесии исчезает. Это слагаемое, включающее χ_a, равно просто $(\mathbf{M}\times\mathbf{H})_\mu$, поскольку $\mathbf{M} = \chi_\perp\mathbf{H} + \chi_a(\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})\,\mathbf{n}$. Остальные слагаемые в скобках дают полный дифференциал, так что в результате

$$\int \{\varepsilon_{\alpha\mu\beta}\sigma^d_{\beta\alpha} + (\mathbf{M}\times\mathbf{H})_\mu\}\, d^3r + \int \varepsilon_{\gamma\mu\rho}\pi_{\beta\gamma}n_\rho\, dS_\beta = 0. \tag{3.111}$$

Первое слагаемое в уравнении (3.111) должно исчезать, если тензор σ^d симметричен, но, как видно из уравнений (3.99) и (3.15), σ^d, вообще говоря, несимметричен [1]). Можно преобразовать первое слагаемое, записав, что объемная сила ϕ_α в равновесии исчезает:

$$0 = \int \varepsilon_{\alpha\mu\rho}\phi_\alpha r_\rho\, d^3r = \int \varepsilon_{\alpha\mu\rho}(\partial_\beta\sigma^e_{\beta\alpha})\, r_\rho + G_\mu\, d^3r, \tag{3.112}$$

---

[1]) В одноконстантном приближении σ^d становится симметричным, поскольку при этом F_d инвариантно как относительно вращений $\mathbf{n}$, так и относительно вращений $\mathbf{r}$.

где

$$G_\mu = \int \varepsilon_{\alpha\mu\rho}(-\partial_\alpha F_g) r_\rho d^3r \tag{3.113}$$

— момент гравитационных сил [1]). Интегрируя по частям первое слагаемое в (3.112), получаем

$$\int \varepsilon_{\alpha\mu\beta}\sigma^e_{\beta\alpha} d^3r = \int \varepsilon_{\alpha\mu\rho}\sigma^e_{\beta\alpha} r_\rho \, dS_\beta + G_\mu. \tag{3.114}$$

В левой части равенства (3.114) мы заменили σ^e на σ^d, поскольку эти тензоры отличаются только на симметричный тензор $(p\delta_{\alpha\beta})$. Подставляя (3.114) в (3.111), получаем окончательно

$$\int \varepsilon_{\alpha\mu\rho}\{r_\rho\sigma^e_{\beta\alpha} + n_\rho\pi^e_{\beta\alpha}\} dS_\beta + \int \{(M\times H)_\mu + G_\mu\} d^3r = 0. \tag{3.115}$$

Уравнение (3.115) показывает, что в образце нематика в равновесии объемные моменты ($\mathbf{M}\times\mathbf{H}$) и $\mathbf{G}$ уравновешены поверхностными моментами. В поверхностные моменты дают свои вклады напряжение Эриксена σ^e и тензор π. Попытаемся теперь обсудить эти моменты менее абстрактно на специальных примерах.

Задача I: плавающий объект. Рассмотрим отдельный небольшой объект произвольной формы, взвешенный в матрице нематика. Практически объект может быть крупной молекулой растворенного вещества или коллоидной частицей. Особый интерес представляет случай магнитной частицы [45]. Мы хотим определить, на какое расстояние распространяется искажение, вносимое этим объектом в нематик.

Решение. Выберем систему координат с началом в центре тяжести частицы и осью z, параллельной неискаженному директору $\mathbf{n}_0$. На больших расстояниях от частицы ($r \to \infty$) директор отличается от $\mathbf{n}_0$ на небольшую величину:

$$\mathbf{n}(r) = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n},$$
$$\delta\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0).$$

В одноконстантном приближении имеем плотность свободной энергии (3.17)

$$F_d = \frac{1}{2} K\{(\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2\}$$

и уравнение локального равновесия

$$\nabla^2 n_x = \nabla^2 n_y = 0.$$

Удобно ввести вектор вращения $\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r})$, такой, что $\delta\mathbf{n} = \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{n}_0$. Тогда $\nabla^2\omega_x = \nabla^2\omega_y = 0$. Поскольку ω_z произвольно, можно также положить $\nabla^2\omega_z = 0$. Наиболее общий вид вектора $\boldsymbol{\omega}$, исчезающего при больших $\mathbf{r}$, будет

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\alpha} r^{-1} + \boldsymbol{\beta}\cdot\nabla(r^{-1}) + \ldots,$$

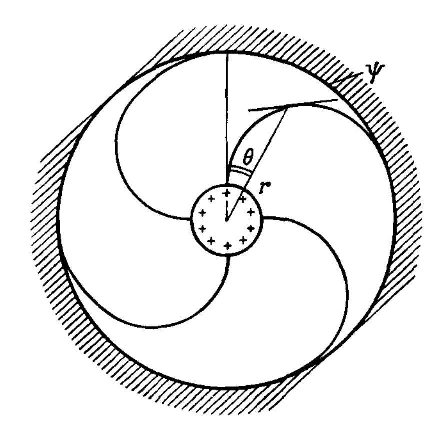
где $\boldsymbol{\alpha}$ — вектор, $\boldsymbol{\beta}$ — диада, а $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\beta}$ не зависят от $\mathbf{r}$, но зависят, однако, от ориентации частицы. Теперь мы должны показать, что вектор $\boldsymbol{\alpha}$ непосредственно связан с моментом кручения $\boldsymbol{\Gamma}_t$, который действует на нематик со стороны

[1]) От G_μ можно избавиться, выбрав начало координат в центре тяжести образца.

частицы. Поскольку нематик передает моменты кручения. мы можем вычислить Γ_t интегрированием уравнения (3.115) по большой поверхности Σ, окружающей частицу, достаточно далекой, чтобы можно было использовать асимптотические выражения для $\delta\mathbf{n}$ или ω. С точностью до членов первого порядка по $\delta\mathbf{n}$ вклад дает только слагаемое с α. В интеграле (3.115) остается вклад только от π и получается

$$\Gamma_t = K\alpha \int\limits_{(\Sigma)} d\Sigma \cdot \nabla (r^{-1}) = 4\pi K\alpha.$$

Если частица подвержена действию других внешних сил (гравитационной, магнитной и т. д. [1])), она будет испытывать действие момента кручения со



Фиг. 3.23. «Волшебная спираль»: нематик, расположенный между двумя цилиндрами с различными граничными условиями.

стороны этих сил. Со стороны нематика на частицу будет действовать момент — $\Gamma_{внеш}$. В равновесии сумма этих моментов должна равняться нулю.

$$\alpha = \frac{\Gamma_{внеш}}{4\pi K}.$$

Таким образом, если $\Gamma_{внеш} \neq 0$, в нематике имеются искажения дальнего порядка, уменьшающиеся с расстоянием как $1/r$.

Задача 2: *«волшебная спираль»*. Нематик заключен между двумя концентрическими цилиндрами со следующими граничными условиями: на внутреннем цилиндре молекулы перпендикулярны стенке, а на внешнем — касаются стенки. Возможная равновесная конформация оказывается тогда спиралью, как показано на фиг. 3.23. Ясно, что каждый из цилиндров не будет испытывать действия полного момента кручения, если нематик приведен в равновесие (каждый цилиндр может вращаться, не изменяя энергии, запасенной в нематике). С другой стороны, в конформации молекул имеется изгиб, и на молекулы действует определенный момент. Например, если мы слегка ослабим граничное условие на внутренней поверхности, молекулы немедленно повернутся, чтобы уменьшить изгиб. Вопрос (поставленный Р. Мейером и решенный О. Пароди) состоит в том, как связать эти два факта с помощью уравнений Эриксена.

---

[1]) Если на частицу действует магнитное поле H, то мы предполагаем, что оно мало, т. е. $\xi(H)$ велико по сравнению с интересующими нас расстояниями: в этом пределе магнитное поле не влияет непосредственно на искажения внутри нематика.

Решение. Введем цилиндрические координаты r и θ и через ψ обозначим угол между локальной оптической осью и радиальным направлением. Для спирали угол ψ будет функцией только r. В однокоистантном приближении свободная энергия (на единицу длины вдоль z) оказывается равной

$$\int_{r_0}^{r_1} 2\pi r\,dr\,\frac{1}{2}\,K\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2.$$

Из условия минимума этого выражения по отношению ко всем вариациям $\psi(r)$ получаем уравнение

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r\,\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)=0,$$

решение которого (правильно согласованное с граничными условиями) будет

$$\psi=\frac{\pi}{2}\cdot\frac{\ln(r/r_0)}{\ln(r_1/r_0)}.$$

Рассмотрим сначала вклад π в момент для элемента поверхности dS внутреннего цилиндра. По определению $\pi_{\beta\gamma}$ [см. (3.90)] находим

$$\pi_{\beta\gamma}\,dS_\beta=K\,dS\,\frac{\partial n_\gamma}{dr}.$$

Соответствующий момент, таким образом, равен [см. (3.115)]

$$dC_z(\pi)=K\,dS\left(n_x\frac{\partial n_y}{\partial r}-n_y\frac{\partial n_x}{\partial r}\right)=K\,dS\,\frac{\partial\phi}{\partial r},$$

где $\phi=\theta+\psi$ — угол между директором и осью x. Момент $C(\pi)$ является вполне конечной величиной. В расчете на единицу длины он равен

$$C(\pi)=K2\pi r_0\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)_{r_0}=\frac{\pi^2K}{\ln(r_1/r_0)}.$$

Однако мы должны также рассмотреть вклад в уравнение (3.115) от σ^e. Заметим сначала, что скалярное давление p [см. (3.107)] цилиндрически симметрично и не дает вклада в момент: единственное представляющее интерес слагаемое — это напряжение σ^d. Используя уравнение (3.99) для σ^d, находим

$$\sigma^d_{ij}=-K\,\frac{\partial\phi}{\partial x_i}\frac{\partial\phi}{\partial x_j},\qquad (i,j)=(x,y).$$

Соответствующая сила $d\mathbf{f}$ для элемента dS дается соотношением

$$df_i=\sigma^d_{ij}\,dS_j$$

или в явной форме

$$d\mathbf{f}=-K\,dS\,\frac{\partial\phi}{\partial r}\,\nabla\phi.$$

Вектор $\nabla\phi=\nabla\psi+\nabla\theta$ имеет радиальную компоненту $(\nabla\psi)$, не дающую вклада в момент. Тангенциальная компонента $(\nabla\theta)$ дает вклад

$$dC_z(\sigma)=-K\,dS\,\frac{\partial\phi}{\partial r}\cdot\frac{1}{r}\cdot r=-K\,dS\,\frac{d\phi}{dr}.$$

Таким образом, сумма обоих моментов в точности равна нулю:

$$dC_z(\sigma)+dC_z(\pi)=0.$$

Это очень приятно, поскольку если бы это было не так, то мы изобрели бы вечный двигатель!

Задача 3. Какие условия нужно наложить на уравнения Франка для директора на границе раздела нематика и изотропной фазы, если множество направлений легкого ориентирования на поверхности непрерывно вырождено (т. е. имеет место «коническая» или «тангенциальная» ситуация)?

Ответ. Объемная свободная энергия f должна быть стационарна для любого малого вращения директора (на поверхности) вокруг нормали (z) к границе раздела, поскольку поверхностная энергия не меняется при таком вращении. Это приводит к условию, которое получается из уравнения (3.115):

$$\varepsilon_{\alpha z \rho} n_\rho \pi_{z\alpha} = 0$$

или, более подробно,

$$n_x \pi_{zy} - n_y \pi_{zx} = 0.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Oseen C. W.*, Trans. Faraday Soc., 29, 883 (1933).
2. *Zocher H.*, Trans. Faraday Soc., 29. 945 (1933).
3. *Frank F. C.*, Disc. Faraday Soc., 25, 19 (1958).
4. *Ericksen J. L.*, Archs. ration. Mech. Analysis, 23, 266 (1966).
5. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Теория упругости, «Наука», М., 1965.
6. *Фредерикс В.*, *Золина В.*, Trans. Faraday Soc., 29, 919 (1933).
7. *Фредерикс В.*, *Цветков В.*, Sov. Phys., 6, 490 (1934).
8. *Цветков В.*, Acta Phys.-Chim. URSS, 6, 865 (1937).
9. *Saupe A.*, Z. Naturforsch., **A15**, 815 (1960).
10. *Gruler H.*, *Scheffer T.*, *Meier G.*, Z. Naturforsch., A27, 966 (1972).
11. *Ericksen J. L.*, Archs. ration. Mech. Analysis, **10**, 189 (1962).
12. *Durand G.*, *Leger L.*, *Rondelez F.*, *Veyssie M.*, Phys. Rev. Lett., **22**, 227 (1969).
13. *Orsay liquid crystal group*, в книге: Liquid crystals and ordered fluids, eds. Johnson J., Porter R., Plenum Press, 1970, p. 195.
14. *Haller I.*, Journ. Chem. Phys., **57**, 1400 (1972).
15. *Robert J.*, *Labrunie G.*, *Borel J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **23**, 197 (1973).
16. *Galerne Y.*, *Durand G.*, *Veyssie M.*, *Pontikis V.*, Phys. Lett., **38A**, 449 (1972).
17. *Williams C.*, *Cladis P. E.*, *Solid State Comm.*, **10**, 357 (1972).
18. *Cladis P. E.*, Phys. Rev. Lett., 28, 1629 (1972).
19. *Rondelez F.*, *Hulin J. P.*, Solid State Comm., **10**, 1009 (1972).
20. *Regaya B.*, *Gasparoux H.*, *Prost. J.*, Journ. Revue Phys. appl. (Fr.), **7**, 83 (1972).
21. *Leger L.*, Solid State Comm., **10**, 697 (1972).
22. *Leger L.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **24**, 33 (1973).
23. *Martinand J. L.*, *Durand G.*, Solid State Comm., **10**, 815 (1972).
24. *Pieranski P.*, *Brochard F.*, *Guyon E.*, Journ. Phys. (Fr.), **33**, 681 (1972).
25. *Wahl J.*, *Fischer F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 22, 359 (1973).
26. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Электродинамика сплошных сред, «Наука», М., 1957.
27. *Ericksen J. L.*, Trans. Soc. Rheol., **11**, 5 (1967).
28. *Mauguin C.*, Phys. Z., **12**, 1011 (1911).
29. *Mauguin C.*, Compt. rend., **156**, 1246 (1913).
30. *Grandjean F.*, Bull. Soc. fr. Minér., **29**, 164 (1916).
31. *Lehmann O.*, Verh. d. Naturwiss. Vereins in Karlsruhe, **19**, Sonderdruck 275 (1906).
32. *Chatelain P.*, Bull. Soc. fr. Minér, **66**, 105 (1943).
33. *Janning J.*, *L.*, Appl. Phys. Lett., **21**, 173 (1972).
34. *Guyon E.*, *Pieranski P.*, *Boix M.*, Lett. Appl. Eng. Sci., **1**, 19 (1973).
35. *Urbach W.*, *Boix M.*, *Guyon E.*, Appl. Phys. Lett., **25**, 479 (1974).

36. *Haller I., Huggins H. A.*, US Pat. 3656834 (Cl. 350/150; G02f) (1972).
37. *Haas W., Adams J., Flannery J.*, Phys. Rev. Lett., 25, 1326 (1970).
38. *Creagh L. T., Kmetz A. R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 59 (1973).
39. *Proust J. E., Ter-Minassian L., Guyon E.*, Solid State Comm., 11, 1227 (1972).
40. *Bouchiat M., Langevin D.*, Phys. Lett., 34A, 331 (1971).
41. *Berreman D.*, Phys. Rev. Lett., 28. 1683 (1972).
42. *Berreman D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 215 (1973).
43. *Wolf U., Grubel W., Kruger A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 187 (1973).
44. *Prost J., Gasparoux H.*, Compt. rend., 273C, 355 (1972).
45. *Brochard F., de Gennes P., G.*, Journ. Phys. (Fr.) 31, 691 (1970).
46. *Gruler H., Meier G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 299 (1972).
47. *Carr E. F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 269 (1969).
48. *Carr E. F.*, в книге: Ordered fluids and liquid crystals, Am. chem. Soc., 1967, p. 76.
49. *Guyon E., Pieranski P., Brochard F.*, Compt. rend., 273B, 486 (1971).
50. *Guyon E., Pieranski P.; Brochard F.*, Journ. Phys. (Fr.) 33, 681 (1972).
51. *Mauguin C.*, Bull. Soc. fr. Minér., 34, 71 (1911).
52. *Cladis P.*, Phys. Rev. Lett., 28, 1629 (1972).
53. *Leslie F. M.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 57 (1970).
54. *Gerritsma C. G., de Jeu W. H., van Zanten P.*, Phys. Lett., 36A, 389 (1971).
55. *Van Doorn C. Z.*, Phys. Lett., 42A, 537 (1973).
56. *Helfrich W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 187 (1973).
57. *Meyer R. B.*, Phys. Rev. Lett., 22, 918 (1969).
58. *Maier W., Meier G.*, Z. Naturforsch., A16, 470 (1961).
59. *Helfrich W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 26, I (1974).
60. *Schmidt D., Schadt M., Helfrich W.*, Z. Naturforsch., A27, 277 (1972).
61. *Orsay liquid crystal group*, в книге: Liquid crystals and ordered fluids, eds. Johnson J., Porter R., Plenum Press, New York, 1970, p. 195.
62. *Chatelain P.*, Acta Cryst., 1, 315 (1948).
63. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., 266, 15 (1968).
64. *Martin P.*, в книге: The many-body problem, eds. de Witt C., Balian R., Cordon and Breach, New York, 1968.
65. *Langevin D., Bouchiat M.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1, 197 (1975).
66. *Martinand J. L., Durand G.*, Solid State Comm., 10, 815 (1972).
67. *Ericksen J. L.*, Arch. rat. mech. Anal., 9, 371 (1972).
68. *Forster D., Lubensky T., Martin P., Swift J., Pershan P.*, Phys. Rev. Lett., 26, 1016 (1971).
69. *Цветков В., Сосновский А.*, ЖЭТФ, 13, 353 (1943).
70. *Alcantara J.*, в печати.
71. *Gruler H.*, Z. Naturforsch., A28, 494 (1973).
72. *Gruler H., Meier C.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 261 (1973).
73. *Oseen C. W.*, Ark. Math. Asho. Phys. K. Svenska, Vetenskapsakademien, A19, 1 (1925).
74. *Gasparoux H., Regaya B., Prost J.*, Compt. rend., 272B, 1168 (1971).
75. *Gasparoux H., Regaya B., Prost J.*, Journ. Phys., (Fr.), 32, 953 (1971).
76. *Rose P. I.*, Mol. Cryst., 26, 75 (1974).
77. *Shtrinkman S., Wohelfarth E. P., Wans Y.*, Phys. Lett., 37A, 369 (1971).
78. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1954.
79. *Moll W., Ornstein L. S.*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 21, 259 (1918).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

80*. *Gruler H.*, Z. Naturforsch., A30, 230 (1975).
81*. *Kahn F.*, Appl. Phys. Lett., 22, 386 (1973).
82*. *Uchida T., Watanabe H., Wada M.*, Japan. Journ. Appl. Phys., 11, 1559 (1972).

83*. *Dubois Violette E., de Gennes P.*, Journ. Phys. (Fr.), Lett., 36, 255 (1975).
84*. *Press M. J., Arzott A. S.*, Phys. Rev. Lett., 33, 403 (1974).
85* *Cheulich M., Heppke G., Schneider F.*, Z. Naturforsch., A30, 515 (1975).
86*. *Guyon E.*, Amer. Journ. Phys., 43, 877 (1975).
87*. *Deuling H. J., Gabay M., Guyon E., Pieranski P.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, 689 (1975).
88*. *De Jeu W. H., Lathouwere T. W., Bordewijk P.*, Phys. Rev. Lett., 32, 40 (1974).
89*. *Cummins P. G., Dunmur D. A., Laidler D. A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 30, 109 (1975).
90*. *Rondelez F., Mircea-Roussel A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 28, 173 (1974).
91*. *Wrobel S., Janik J. A., Moscicki J., Urban S.*, Acta Phys. Polonica, 48A, 215 (1975).
92*. *Yano S., Kasatori T., Kuwahara M., Aoki K.*, Japan. Journ. Appl. Phys., 14, 1149 (1975).
93*. *Carr E. F., Chou L. S.*, Journ. Appl. Phys., 44, 3365 (1973).
94*. *Deuling H. J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 19, 123 (1972).
95*. *Березин П. Д., Компанеец И. Н., Никитин В. В., Пикин С., А.*, ЖЭТФ, 64, 559 (1973).
96*. *Meyerhofer D.*, Phys. Lett., 51A 407 (1975).
97*. *Baur G., Stieb A., Meier G.*, Appl. Phys., 6, 309 (1975).
98*. *Чигринов В. Г., Гребенкин М. Ф.*, Кристаллография, 20, 1240 (1975).
99*. *Гребенкин М. Ф., Селиверстов В. А., Блинов Л. М., Чигринов В. Г.*, Кристаллография, 20, 984 (1975).
100*. *Derzhanski A., Petrov A. G.*, Phys. Lett., 36A, 483 (1971).
101*. *Дмитриев С. Г.*, ЖЭТФ, 61, 2049 (1971).
102*. *Helfrich W.*, Appl. Phys. Lett., 24, 451 (1974).
103*. *Дзялошинский И. Е., Дмитриев С. Г., Кац Е. И.*, ЖЭТФ, 68, 2335 (1975).
104*. *Ryshenkow G., Kleman M.*, Journ. Chem. Phys., 64, 404 (1976).
105*. *Sicart J.*, Journ. Phys. (Fr.), Lett., 37, 125 (1976).
106*. *Prost J., Marcerou J. P.*, Journ. Phys. (Fr.), 38, 315 (1977).

4

ДЕФЕКТЫ И ТЕКСТУРЫ В НЕМАТИКАХ

Есть недостатки, которые на деле блистают ярче, чем сами добродетели.

ЛАРОШФУКО

4.1. Наблюдения

В гл. 3 мы ограничились рассмотрением искажений нематиков, для которых директор **n** (**r**) изменяется непрерывно. Существуют, однако, другие важные физические явления, когда **n** (**r**) уже не представляет собой гладкой функции **r** во всех точках. Ниже описаны два примера.

4.1.1. Черные нити («нитевидные структуры»)

В относительно толстых образцах нематика, как при скрещенных поляризаторах, так и без них, обычно наблюдается система темных гибких нитей (фото 4); как пояснялось в гл. 1, эти нитевидные структуры и ответственны за название «нематик». Кажется, что некоторые нити свободно плавают в жидкости, другие прикреплены к стенкам двумя концами, некоторые менее подвижны и кажутся полностью прикрепленными к стенкам.

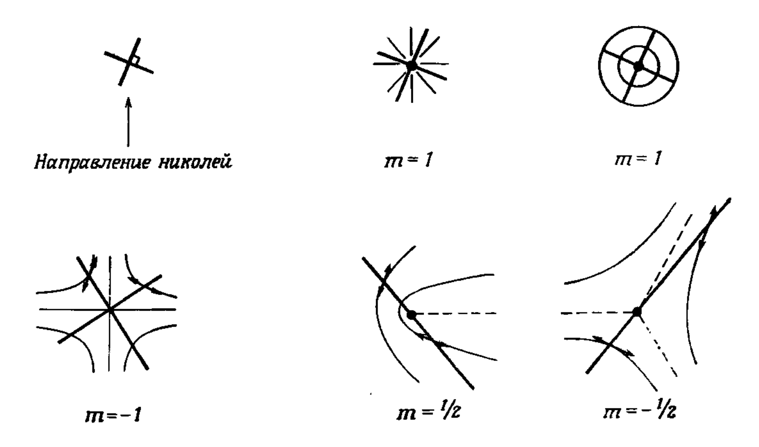
Впервые анализ оптических свойств этих нитей довольно давно провел Гранжан и уточнил Фридель [1]. Оба они уже тогда понимали, что эти нити обусловлены не включениями или чем-то подобным, а соответствуют особенностям расположения молекул. Позднее Франк [2] ввел для этих нитей название «дисклинация».

4.1.2. Текстура с «ядрами» («шлирен-текстура»)

Если граничные условия, наложенные на нематик, находящийся в контакте со стенкой, *непрерывно вырождены* (тангенциальные или конические) и нет оси легкого ориентирования в плоскости, то на поверхности видна система сингулярных точек (фото 2). Между скрещенными призмами Николя сингулярные точки кажутся соединенными черными полосами, указывающими области, в которых оптическая ось (спроектированная на плоскость наблюдения) параллельна одному из николей. Эти точки Фридель

назвал «ядрами». В целом структура, образованная этими точками, часто называется «шлирен-текстурой», особенно в немецкой литературе.

Расположение молекул вблизи поверхности, ограничивающей нематик, можно найти различными способами. Один из них — это исследование с помощью поляризационного микроскопа. Принципиальная схема эксперимента показана на фиг. 4.1. Однако поверхность, ограничивающая нематик, может подвергаться физико-химическим изменениям, связанным, например, с осаждением [3] или образованием микрокристаллов или пузырьков на



Фиг. 4.1. Геометрия расположения молекул на поверхности образца вокруг «ядра».

Толстые темные линии указывают области погасания между скрещенными николями.

ориентированной текстуре [4], что приводит к появлению локальных оптических осей (фото 3 и 4). С помощью всех этих методов наблюдения можно определить четыре типа ядер, вблизи которых молекулы расположены так, как это показано на фиг. 4.1. Эти четыре типа можно классифицировать с помощью индекса m, принимающего значения

$$-1, \ -\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}, \ 1.$$

Двумерные структуры различного типа (в плоскости стенки, где и ведется наблюдение) можно классифицировать следующим образом. Предположим, что директор $\mathbf{n}$ находится в плоскости стенки (тангенциальные граничные условия), и определим две ортогональные оси (x, y) в этой плоскости. Обозначим расстояние между сингулярной точкой и точкой наблюдения $\mathbf{r}$, а $\phi(\mathbf{r})$ — угол между $\mathbf{r}$ и x ($\operatorname{tg}\phi = y/x$). Угол между $\mathbf{n}$ и осью x обозначим через $\theta(\mathbf{r})$.



Фото 2. «Шлирен-текстура», наблюдаемая между скрещенными николями, для нематика, удовлетворяющего тангенциальным граничным условиям на стеклянной пластине. (Любезно предоставил Ж. Дрейе).

Эта конкретная фотография замечательна тем, что на ней заметны также линейные дисклинации в объеме (белые линии), связанные с «ядрами»: заметим, что у всех «ядер» с двумя темными линиями имеется одна линейная дисклинация, тогда как у ядер с четырьмя темными линиями ее нет.

Приближенное соотношение для θ, справедливое с точки зрения симметрии, есть

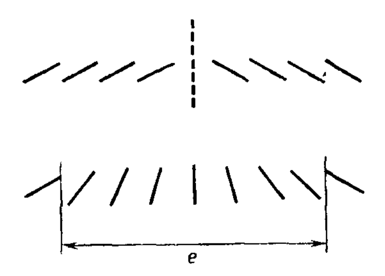
$$\theta(\mathbf{r}) = m\phi(\mathbf{r}) + \text{const}. \tag{4.1}$$

Таким образом, если мы обойдем вокруг сингулярной точки по замкнутому контуру, сделав один полный оборот ($\Delta\phi = 2\pi$), мы обнаружим, что директор повернулся на $\Delta\theta = 2\pi m$. Это справедливо, только если m — целое или полуцелое число (поскольку состояния $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ неразличимы)[1]).

4.1.3. Типы дефектов

4.1.3.1. Дисклинация

Термин «дисклинация» (от греческого *клине* — наклон) предложил Ф. Франк [2]. Дисклинация — это разрыв в непрерывной ориентации, т. е. разрыв поля директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$[2]). Этот разрыв может быть расположен в некоторой точке или на некоторой линии,



Фиг. 4.2. Спонтанное размазывание поверхностной дисклинации.

или на поверхности и называется *точечной*, *линейной* или *поверхностной дисклинацией*. Легко видеть, однако, что поверхностная дисклинация полностью неустойчива, и, таким образом, ее можно вычеркнуть из этого списка. Эту неустойчивость можно понять из фиг. 4.2: в разрывной поверхностной сингулярности энергия, запасенная на единицу поверхности плоскости Σ, поряд-

---

[1]) Во многих работах, и в частности в первой работе Франка [2], правую часть уравнения (4.1) принято писать с коэффициентом $^1/_2$. Тогда число m, характеризующее дисклинации, может принимать только целые значения. Его часто называют *индексом Франка*. Индекс, определяемый уравнением (4.1) тогда называют *порядком дисклинации*.— *Прим. ред.*

[2]) В общем случае в упругой континуальной среде дисклинации — это линейные дефекты, связанные с взаимным поворотом недеформированных берегов разреза на любой угол. Общая теория дисклинаций, в том числе и в жидких кристаллах, изложена в монографии [37*].— *Прим. ред.*

Фото 3. Расположение молекул на поверхности, **выявленное с помощью декорирования микроосаждением. (Любезно предоставил Ж. Ро.)**

Этот конкретный пример представляет дефект (—1).

Фото 4. **Расположение молекул на свободной поверхности, выявленное с помощью декорирования пузырьками. (Любезно предоставил П. Перанский.)**

В этом примере в скрещенных поляризаторах видны две особые

ка U/a^2 (где U — молекулярная энергия связи, a — средний молекулярный размер). Если скачкообразное изменение $\mathbf{n}$ на поверхности Σ заменить постепенным изменением, происходящим на конечной толщине $e \gg a$, энергия искажения на единицу площади будет порядка $(K/e^2)e = K/e \simeq U/ea \ll U/a^2$. Таким образом, при сглаживании энергия понижается. Операция сглаживания разрешена везде, за исключением точек или линий на Σ [1]), и поверхностная дисклинация исчезает, оставляя после себя самое большее несколько линейных дисклинаций.

Таким образом, в нематике только два типа дисклинаций: линейные и точечные. Хорошо установлено, что черные нити, описанные в начале этого раздела, соответствуют линиям. Они будут обсуждаться в разд. 4.2. Менее очевиден смысл ядер. Это могут быть либо точечные дисклинации, расположенные на поверхности раздела, либо линии, перпендикулярные поверхности раздела. На практике встречаются оба случая. Простой эксперимент, рассмотренный Фриделем, иногда позволяет произвести выбор между ними. Если ядро наблюдается на поверхности между нематиком и покровным стеклом, то смещают стекло в его плоскости. Тогда, если ядро соответствует линии, которая вначале была вертикальной, линия наклоняется и выглядит в препарате как черная нить. Обнаружено, что ядра полуцелого индекса $m = \pm 1/2$ всегда связаны с линией, а ядра целого индекса могут быть либо линейными, либо точечными дисклинациями и в обычных материалах почти всегда относятся к последнему типу. Это будет обсуждаться в разд. 4.3.

4.1.3.2. Стенки

Мы видели, что поверхностные сингулярности всегда имеют тенденцию к размазыванию в область конечной толщины с непрерывно меняющимся искажением. Простые доводы (в пренебрежении всеми эффектами, обусловленными поверхностями или магнитным полем) показывают, что энергия минимизируется, когда толщина становится очень большой. На практике e ограничено размерами образца или магнитной длиной когерентности $\xi(\mathbf{H})$, так что при наличии поля в нематиках можно найти *стенку*, разделяющую две области, которые оптически ориентированы полем $\mathbf{H}$. Эти стенки будут проанализированы в разд. 4.4.

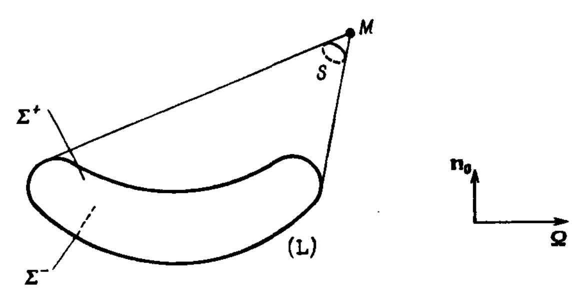
---

[1]) Например, на пересечении поверхности Σ со стенкой измерительной ячейки, если на последней имеется четко определенное направление легкого ориентирования. После сглаживания это пересечение может сохраниться в виде линейной дисклинации.

4.2. Линейные дисклинации

4.2.1. Определение «силы»

Простым геометрическим процессом [1]), при котором в монокристалле нематика образуется замкнутая линейная дисклинация («петля»), является следующий (фиг. 4.3): выберем поверхность (Σ), ограниченную петлей L. Обозначим две стороны (Σ) через Σ^+ и Σ^-. Рассмотрим молекулы, которые находятся в контакте с Σ^+.



Фиг. 4.3. Генерация петли дисклинации (L) с помощью «процессов Вольтерра».

С помощью некоторой «внешней силы» совершим поворот их директора вокруг оси Ω, перпендикулярной оптической оси $\mathbf{n}_0$ недеформированного кристалла. Тогда **Ω** определяет как ось, так и величину вращения. На другой стороне (Σ^-) оставим директор n_0 без изменения.

На конечных расстояниях от (Σ) директор $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ будет меняться с изменением $\mathbf{r}$ плавно и непрерывно. Возникающая конфигурация непрерывна всюду, за исключением (Σ). Вообще говоря, на (Σ) имеется поверхность разрыва, которая может быть поддержана только внешними силами. Если, однако, угол вращения Ω таков, что оптические оси выше и ниже разреза совпадают, можно исключить внешние силы, сохранив нетривиальную конформацию. Условие, необходимое для этого, состоит в том, что Ω должно быть целым, кратным π:

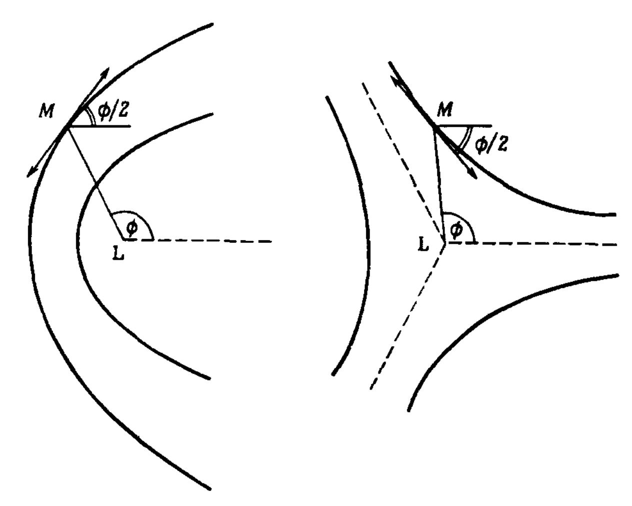
$$\Omega = 2\pi m, \tag{4.2}$$

где m — целое или полуцелое число.

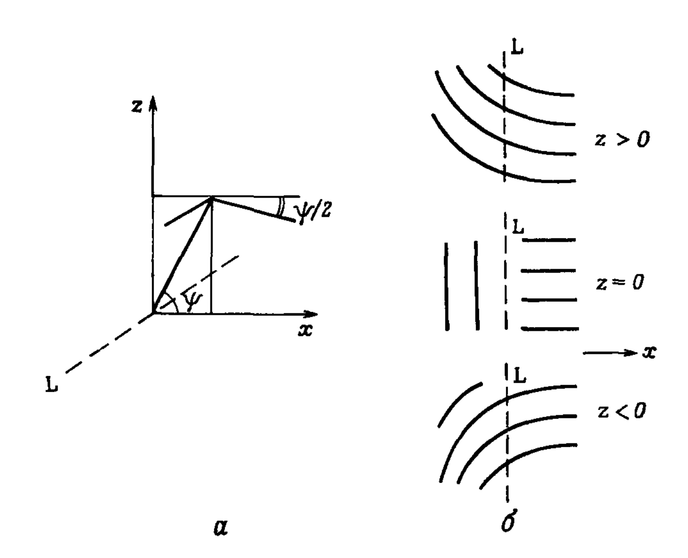
Возникающая в результате конформация всюду непрерывна, за исключением линии L. Мы говорим, что L — это дисклинация «силы» m (следуя обозначениям, предложенным Фриделем и Клеманом [5, 6]).

---

[1]) Это геометрическое построение называется процессом Вольтерра.— *Прим. ред.*



Фиг. 4.4. Форма клиновой дисклинации силы $m = \pm ^1/_2$. (Линия L перпендикулярна плоскости рисунка.)



Фиг. 4.5. Форма дисклинации кручения силы $^1/_2$.

а — геометрическое построение; *б* — молекулярная картина: молекулы всюду горизонтальны. Показано расположение в трех последовательных горизонтальных плоскостях. Приведенная картина представляет собой лишь один частный пример; чтобы получить другие разрешенные картины, можно повернуть молекулы в каждой горизонтальной плоскости на постоянный угол.

На фиг. 4.4 и 4.5 показано расположение молекул вокруг прямого участка линейной дисклинации для двух частных случаев, которые практически важны: Ω параллельно линии («клиновая дисклинация», фиг. 4.4) и Ω перпендикулярно линии («дисклинация кручения», фиг. 4.5).

Заметим, что различные части отдельной искривленной линии дисклинации L могут быть последовательно клиновой дисклинацией и дисклинацией кручения, как на фиг. 4.3. Величина же, которая действительно характеризует каждую линию и сохраняется вдоль нее,— сила m.

4.2.2. Поле искажений вокруг линии

4.2.2.1. Прямые линии

Точно так же, как и для дислокаций в твердых телах, вычисление искажений вокруг отдельной линии часто затруднительно. Здесь всегда для расчета энергии искажения в качестве первого упрощающего шага мы используем одноконстантное приближение. Начнем с простой клиновой дисклинации (фиг. 4.4). Ось z направлена вдоль линии, а директор $\mathbf{n}$ расположен в плоскости (x, y) и составляет угол $\theta(x, y)$ с осью x. Энергия искажений в уравнении (3.17) сводится к

$$F_d = \frac{1}{2} K (\nabla\theta)^2. \qquad (4.3)$$

Минимизация $\mathcal{F}_d = \int F_d d\mathbf{r}$ приводит к условиям равновесия, впервые сформулированным Франком [2]:

$$\nabla^2\theta = 0. \qquad (4.4)$$

Решение уравнения (4.4), которое непрерывно на оси z, имеет форму, в точности совпадающую с той, которая эмпирически была найдена Фриделем [см. (4.1)]. В ядре θ — линейная функция угла $\phi = \operatorname{arc\,tg}(y/x)$. Вращение на 2π вокруг линии возвращает оптическую ось к начальному направлению: θ может измениться тольна на π или 2π и т. д. Таким образом, коэффициент $m = d\theta/d\phi$ должен быть целым или полуцелым [1]).

Чтобы удостовериться, действительно ли уравнения (4.1) и (4.4) совместны, удобно исследовать вектор $\nabla\theta$. В соответствии с уравнением (4.4) этот вектор всегда и везде является тангенци-

[1]) Общую теорию дисклинаций в нематиках без предположения о равенстве упругих постоянных построил Дзялошинский [38*]. Он показал, что качественная картина ориентации молекул вблизи дисклинаций сохраняется.— *Прим. ред.*

альным и по величине равен

$$|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho}, \tag{4.5}$$

где $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ — расстояние от линии. Легко доказать, что такое векторное поле имеет $\operatorname{div} \nabla \theta \equiv \Delta^2\theta = 0$.

Перейдем к обсуждению энергии $\mathscr{T}$ (на единицу длины), связанной с этими искажениями. В соответствии с уравнениями (4.3) и (4.5) эта величина дается выражением

$$\mathscr{T} = \int_a^{\rho_{\text{макс}}} 2\pi\rho\, d\rho\, \frac{1}{2}\, \frac{Km^2}{\rho^2}. \tag{4.6}$$

Мы ввели нижний предел a (порядка молекулярных размеров), а также верхний предел $\rho_{\text{макс}}$. Чтобы обрезать энергию на $\rho_{\text{макс}}$, нужно взять либо расстояние между линией и стенкой измерительной ячейки, либо расстояние до других дисклинаций, экранирующих наше возмущение [см. (4.5)], причем то из них, которое меньше [1]). Точное значение $\rho_{\text{макс}}$ не очень важно, поскольку оно входит только под знаком логарифма:

$$\mathscr{T} = \pi K m^2 \ln\left(\frac{\rho_{\text{макс}}}{a}\right). \tag{4.7}$$

Таким образом, $\mathscr{T}$ пропорционально средней упругой постоянной K. Логарифмический множитель в уравнении (4.7) обычно порядка 10, и $\mathscr{T} \approx 30$ K.

Уравнение (4.7) не включает вклада от внутренней области или «сердцевины» ($\rho < a$). Этот вклад трудно вычислить сколько-нибудь точно, за исключением области вблизи точки перехода из нематика в изотропную жидкость, но можно предположить, что этот вклад будет порядка $U/a \sim K$: таким образом, его можно учесть в уравнении (4.7) путем небольшого изменения аргумента логарифма.

Задача. Вычислить энергию двух параллельных клиновых дисклинаций (L_1 и L_2) противоположного знака, находящихся друг от друга на расстоянии d [2]).

Решение. Если силы дисклинаций соответственно m и $-m$, то угол θ, определяющий директор, удовлетворяет уравнению (4.4), и его можно записать в виде

$$\theta = m(\phi_1 - \phi_2) + \text{const},$$

где ϕ_1 и ϕ_2 — азимутальные углы относительно обеих линий (фиг. 4.6). Чтобы проинтегрировать энергию искажения [см. (4.3)], удобно принять, что θ, или $\phi_1 - \phi_2$, — однозначная функция. Чтобы обеспечить это, введем разрез

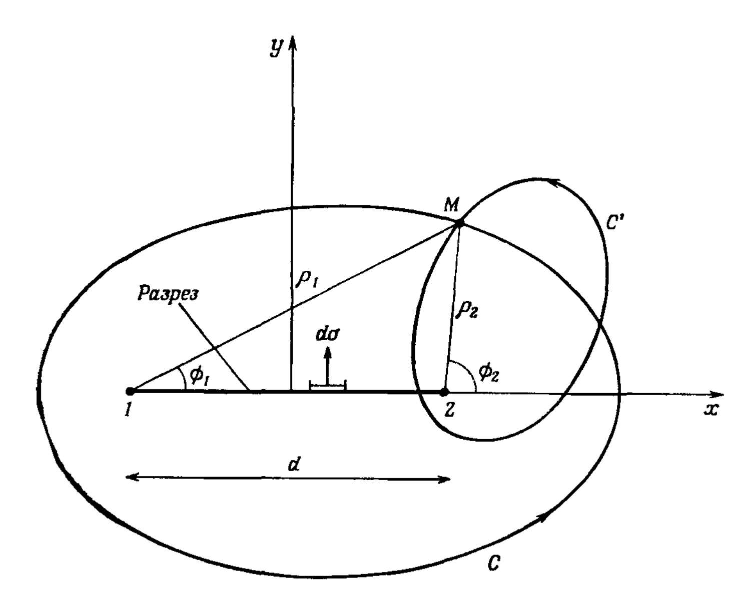
[1]) Детальное исследование групп дисклинаций провели Эриксен [35] и Дафермос [36].

[2]) Эту задачу независимо решили Имура и Окано [39*].— *Прим. ред.*

от L_1 до L_2. Пересечение разреза снизу уменьшает $\phi_1 - \phi_2$ на 2π. С другой стороны, если мы обойдем большой круг, заключающий обе линии и не пересекающий разреза, мы получим после обхода то же самое значение $\phi_1 - \phi_2$. Энергию (4.3) можно проинтегрировать по частям:

$$\frac{1}{2} K \int (\nabla\theta)^2 \, d\mathbf{r} = -\frac{1}{2} K \int \theta \nabla^2 \theta \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} K \int \theta \boldsymbol{\nabla} \theta \cdot d\boldsymbol{\sigma}.$$

Первый интеграл исчезает, поскольку $\nabla^2\theta = 0$. Второй интеграл берется: а) по очень удаленной поверхности (на расстоянии R от линий); эта часть,



Фиг. 4.6. Конфигурация с двумя параллельными клиновыми дисклинациями противоположной силы $\pm {}^1/_2$.

Если точка наблюдения M совершает обход по замкнутому контуру C без пересечения разреза, угол θ, определяющий директор, остается неизменным. Если контур C' пересекает разрез, θ меняется на π после каждого оборота. В одноконстантном приближении $\theta = (\phi_1 - \phi_2)/2$.

как легко видеть, порядка $R\,(1/R^2) = 1/R \to 0$; б) по поверхности разреза, где θ имеет разрыв

$$\{\theta\} = 2\pi m.$$

На разрезе векторы $d\sigma$ и $\nabla\theta$ параллельны оси y и

$$|\nabla\theta| = \frac{m}{\rho_1} + \frac{m}{\rho_2} = m\left\{\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{d-\rho_1}\right\}.$$

Таким образом, энергия искажения (на единицу длины линии) сводится к

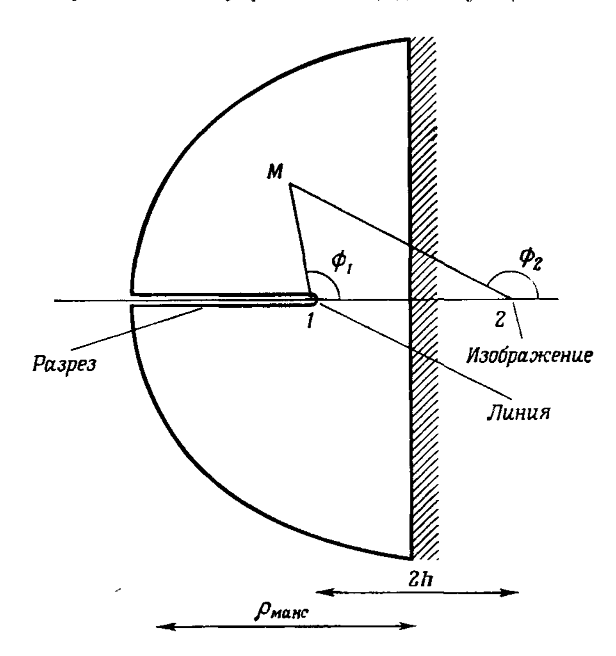
$$\mathscr{F}_{12} = \frac{K}{2} \int_a^{d-a} \{\theta\}\, m \left\{\frac{2}{\rho_1} + \frac{1}{d-\rho_1}\right\} d\rho_1,$$

где мы ввели обрезание, соответствующее радиусу сердцевины. Это приводит к

$$\mathcal{F}_{12} = 2\pi K m^2 \ln\left(\frac{d}{a}\right).$$

Таким образом, $\mathcal{F}_{12}$ увеличивается с расстоянием d. Взаимодействие между двумя линиями противоположного знака соответствует *притяжению*, и сила притяжения на единицу длины равна $2\pi K m^2/d$.

Задача. Клиновая дисклинация силы m параллельна стенке и находится на расстоянии h от нее. На стенке налагаются тангенциальные (или нормальные) граничные условия. Чему равна сила, действующая на линию [1])?



Фиг. 4.7. Клиновая дисклинация *1* в нематике, параллельная стенке. Линия отталкивается своим изображением *2*. Показан также контур, используемый для вычисления упругой энергии системы.

Решение. Введем изображение (L_2) линии на расстоянии $d = 2h$ от нее (фиг. 4.7). Функция θ, удовлетворяющая уравнению (4.4) и граничным условиям, есть

$$\theta = m(\phi_1 + \phi_2) + \theta_0.$$

На стенке $\phi_1 + \phi_2 = \pi$, и θ имеет нужное значение $\theta_W = m\pi + \theta_0$. Это определяет θ_0. Чтобы вычислить энергию, снова используем равенство

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} K \int \theta \nabla\theta \cdot d\boldsymbol{\sigma}.$$

[1]) Взаимодействие дисклинаций со стенками приводит к изменению вида векторных линий директора и ограничению суммарного индекса дисклинаций [40*]; сближение и аннигиляцию клиновых дисклинаций см. в [42*].— *Прим. ред.*

Контур представлен на фиг. 4.7. Часть интеграла, взятая по стенке, исчезает, поскольку $\theta - \theta_w$ постоянно, тогда как $\nabla\theta$ — нечетная функция y. Интегрирование по удаленному полукругу не дает вклада, поскольку $\nabla\theta$ в этой области является тангенциальным вектором. Наконец, остается вклад от разреза

$$\mathcal{F}=\frac{1}{2}K\{\theta\}\int_a^{\rho_{\text{макс}}} m\left[\frac{1}{r}+\frac{1}{\rho+2h}\right]=\frac{\pi m^2K}{2}\left[\ln\frac{\rho_{\text{макс}}}{a}+\ln\frac{\rho_{\text{макс}}}{2h}\right];$$

$$\mathcal{F}=\mathcal{T}-\frac{\pi m^2K}{2}\ln\frac{2h}{a}.$$

Таким образом, линия *отталкивается* от стенки с силой (на единицу длины)

$$-\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta h}=\frac{\pi K m^2}{2h}=\frac{2\pi K m^2}{d},$$

которая называется «силой изображения».

Задача. Поле H приложено горизонтально к свободной поверхности нематика. Обсудить форму поверхности, учитывая возможность появления на поверхности линейных дисклинаций [7, 8].

Решение. Как показано в задаче на стр. 113, свободная энергия на единицу площади поверхности равна

$$F_{\text{пов}}=\frac{1}{2}A\left\{\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)^2+\left(\frac{\zeta}{\lambda}\right)^2\right\}\pm\frac{K}{\xi}\sin\psi\frac{d\zeta}{dx},$$

где $\zeta(x)$ означает вертикальное смещение поверхности (и, как предполагается, меняется только в направлении x), A — поверхностное натяжение, $\lambda = \sqrt{(A/\rho g)}$, ρ — разница плотностей двух контактирующих фаз, а ψ — угол наклона директора к поверхности. Знаки плюс и минус относятся к двум возможным типам искажений ниже поверхности.

Постараемся понизить энергию F, выбрав подходящее ненулевое значение $d\zeta/dx$ при условии, что это не приведет к слишком большим значениям гравитационного слагаемого (ζ^2/λ^2). Как видно из предыдущей задачи, это слагаемое заставляет поверхность оставаться плоской, если искажение везде одно и то же и размеры поверхности $\gg \lambda$. С другой стороны, если мы используем (последовательно чередуя) оба типа решений, как показано на фиг. 4.8, *а*, то можем выиграть в последнем слагаемом $F_{\text{пов}}$, поскольку при этом значение ζ останется малым. Области искажений различного типа будут отделены линиями дисклинаций, лежащими на поверхности и параллельными оси y.

Локально во всех регулярных точках минимум $F_{\text{пов}}$ будет давать обычное уравнение $\lambda^2 (d^2\zeta/dx^2) = \zeta$. Решение для регулярного ряда линий, разделенных расстоянием L, есть

$$\zeta(x)=\varepsilon\frac{\sin h(x/\lambda)}{\cos h(L/2\lambda)}\quad -\frac{L}{2}<x<\frac{L}{2},$$

$$\zeta(x+L)=-\zeta(x),$$

где 2ε — угол выступа на линии дисклинации.

Можно вычислить ε, либо минимизируя свободную энергию, либо более ясным физическим способом с помощью рассуждений, привлекающих капиллярные силы (фиг. 4.8, *б*). Интегрируя последнее слагаемое в выражении $F_{\text{пов}}$ с одной стороны углового выступа, получим вклад — $(K/\xi)\sin\psi\zeta$ (где ξ —

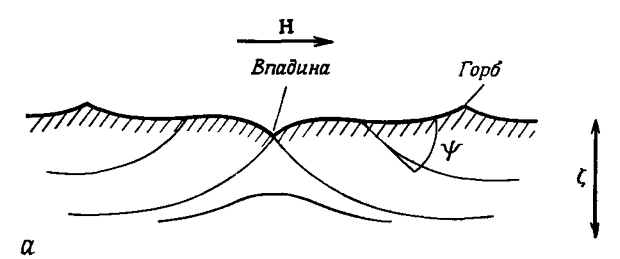
высота выступа) и вертикальную силу $(K/\xi)\sin\psi$. Интегрирование с другой стороны выступа удваивает эту силу. Условие равновесия этих сил с поверхностным натяжением дает

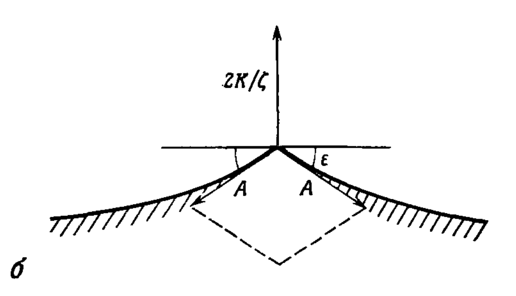
$$\varepsilon = \frac{K}{\xi A}\sin\psi.$$

Полученная из этого решения свободная энергия на 1 см² равна

$$\overline{F} = -\frac{\lambda A\varepsilon^2}{L}\,\mathrm{th}\,u + \frac{\mathcal{T}}{L}\quad \left(u = \frac{L}{2\lambda}\right),$$

где $\mathcal{T}$ — линейная энергия дисклинации в выступе. В этой задаче можно





Фиг. 4.8. *а* — впадины и горбы, созданные горизонтальным магнитным полем на свободной поверхности нематика с коническими или нормальными граничными условиями; *б* — определение наклона вблизи горба (как правило, $\varepsilon \sim 10^{-3}$).

грубо оценить $\mathcal{T}$ (как для клиновой дисклинации единичной силы) при условии, что искажение ограничено полупространством и обрезается на расстоянии ξ:

$$\mathcal{T} \simeq \frac{1}{2}K\int_a^\xi \pi\rho\,d\rho\,\frac{1}{\rho^2} = \frac{\pi}{2}\ln\frac{\xi}{a}K = c_1K,$$

где $c_1 \sim 10$ и почти не зависит от величины H. Можно, наконец, написать, что $\overline{F}$ имеет минимум по отношению к вариации L. Это дает условие

$$\left(\frac{H_1}{H}\right)^2 = \mathrm{th}\,u - \frac{u}{\mathrm{ch}^2 u}, \qquad H_1 = \left(\frac{c_1}{\chi_a}\right)^{1/2}(\rho g A)^{1/4},$$

которое неявно определяет u и L как функции H. Правая часть всегда меньше единицы. Таким образом, поле H_1 — это критическое поле, выше которого

решение с горбами и впадинами термодинамически более устойчиво, чем плоская свободная поверхность. Как правило, $H_1 \sim 10^4$ Гс. Когда H увеличивается выше H_1, L падает от ∞ до 0, но обычно имеет порядок λ. Доменную структуру при наличии горизонтальных магнитных полей действительно наблюдал Вильямс [9] [1]) на ПАА с расстоянием между дисклинациями в несколько миллиметров. Эта структура могла соответствовать условиям, рассмотренным в задаче, если контактный угол ψ был отличен от нуля. Обычно для поверхности раздела ПАА — воздух принимается $\psi = 0$, но известно также, что в аналогичных случаях ψ может быть очень чувствительно к химическому составу.

Недавние работы по МББА той же группы исследователей [10] как будто подтверждают эффект и эту интерпретацию.

Используя интерферометрическую методику (кольца Ньютона), можно также обнаружить небольшую деформацию поверхности (вертикальное смещение порядка 1 мкм), которая предсказывается моделью. Однако, чтобы достичь существенных результатов, нужно использовать свет, поляризованный перпендикулярно направлению поля (т. е. перпендикулярно плоскости фиг. 4.8). Для такой поляризации показатель преломления внутри жидкости неизменно равен обыкновенному показателю преломления n_0, и оптические пути для вертикальных пучков не усложняются искажением поля директора, возникающим под поверхностью раздела.

4.2.2.2. «Плоские» искажения для линии произвольной формы [11]

Обсудим теперь вид искажений для несколько более общей структуры линии, как всегда имея в виду одноконстантное приближение. *Предположим*, что во всех точках директор $\mathbf{n}$ параллелен одной и той же плоскости [которую мы выберем в качестве плоскости (xy)]. Мы оставим те же обозначения и обозначим через $\theta(\mathbf{r})$ угол между $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ и осью x. Уравнения (4.3) и (4.4) остаются справедливыми. Можно исследовать сначала, дают ли решения уравнения (4.4) допустимые конфигурации. Выражение для молекулярного поля

$$\mathbf{h} = K\nabla^2\mathbf{n} \tag{4.8}$$

более подробно запишем следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} h_x &= -K\nabla^2\theta\sin\theta - K(\nabla\theta)^2\cos\theta = -K(\nabla\theta)^2\cos\theta, \\ h_y &= +K\nabla^2\theta\cos\theta - K(\nabla\theta)^2\sin\theta = -K(\nabla\theta)^2\sin\theta, \\ h_z &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{4.9}$$

Таким образом, $\mathbf{h} = -K(\nabla\theta)^2\mathbf{n}$ строго коллинеарно $\mathbf{n}$. Назовем такие конфигурации с $n_z = 0$ «плоскими» конфигурациями.

---

[1]) Оптическая активность найдена Вильямсом при исследовании с помощью бинокулярного микроскопа в наклонных пучках. Когда такой пучок распространяется, например, в плоскости (yz), он проходит на глубину ξ под поверхностью через область, где оптические оси все время поворачиваются.

Ограничимся рассмотрением плоских конфигураций и образуем петлю (L) произвольной формы с силой m (см. фиг. 4.3). Мы хотим описать плоское искажение вокруг такой петли. Это означает, что мы должны найти функцию $\theta(\mathbf{r})$ со следующими свойствами:

1) $\theta(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению $\nabla^2\theta = 0$ и регулярна всюду, за исключением контура L;
2) $\theta(\mathbf{r})$ не расходится вдалеке от петли;
3) $\theta(\mathbf{r})$ увеличивается на $2\pi m$, если мы делаем виток вокруг линии L, начиная с точки $\mathbf{r}$, и возвращаемся опять в ту же точку.

Эта задача имеет прямой магнитный аналог: можно интерпретировать $\nabla\theta$ как магнитное поле $\mathbf{b}$, вызванное петлей тока L с током $I = m/2$ [1]). Решение для θ (т. е. для магнитного потенциала) есть

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} mS(\mathbf{r}), \tag{4.10}$$

где $S(\mathbf{r})$ — телесный угол, под которым петля видна из точки наблюдения $\mathbf{r}$ (см. фиг. 4.3). Если мы совершаем обход вокруг линии, S увеличивается на 4π и условие 3 выполняется точно. Уравнение (4.10) часто помогает выяснить расположение молекул вокруг петли. Эта магнитная аналогия интересна тем, что она позволяет связать энергию искажения с коэффициентом самоиндукции L_S магнитной петли. Формулы и таблицы для L_S известны для петель многих видов. Эта связь дается соотношением

$$\frac{1}{2} L_S I^2 = \int \frac{b^2}{8\pi} d\mathbf{r}. \tag{4.11}$$

Тогда, полагая $\mathbf{b} = \nabla\theta$ и $I = m/2$, получаем

$$\frac{1}{2} K \int (\nabla\theta)^2 d\mathbf{r} = \frac{\pi}{2} K L_S m^2. \tag{4.12}$$

Например, круглая петля радиусом R (с сердцевиной радиусом a) имеет коэффициент самоиндукции

$$L_S = 4\pi R \ln\left(\frac{R}{a}\right). \tag{4.13}$$

Следует заметить, что (за исключением слабой зависимости из-за логарифмического множителя) энергия, найденная из уравнений (4.12) и (4.13), есть произведение линейного натяжения $\mathcal{T}$ [см. (4.7)] и длины петли $2\pi R$.

---

[1]) Используются электромагнитные единицы СГС.

Задача. Найти энергию петли в однородно закрученном нематике [11].

Решение. Выберем в качестве оси z ось спирали и рассмотрим плоские решения $n_z \equiv 0$. Сохраняя те же обозначения, для решения $\theta(\mathbf{r})$, подходящего для нашего случая и удовлетворяющего уравнению $\nabla^2\theta = 0$, имеем

$$\theta(\mathbf{r}) = qz + \frac{1}{2} mS(\mathbf{r}) = \theta_0 + \theta_1,$$

где q — скорость кручения. Энергия равна

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + K \int \nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1 \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} K \int (\nabla\theta_1)^2 \, d\mathbf{r}.$$

Первое слагаемое — это энергия в отсутствие дисклинации. Последнее слагаемое дается уравнением (4.12). Перекрестное слагаемое можно проинтегрировать по частям:

$$\int \nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1 \, d\mathbf{r} = \int \{\theta_1\} \nabla\theta_0 \, d\sigma - \int \theta_1 \nabla^2\theta_0 \, dr.$$

Объемный интеграл в правой части исчезает, а поверхностный интеграл берется по поверхности разреза Σ, ограничивающей петлю L. Разрыв $\{\theta_1\}$ на Σ равен $m\pi$. Это дает

$$\mathcal{F} - \mathcal{F}_0 = \pi K m \left\{ \frac{1}{2} D_S m - q\Sigma \right\},$$

где Σ — площадь проекции петли на плоскость (xy) [1]. Например, для круглой петли, параллельной плоскости (xy), радиусом R и силы $m = 1/2$

$$\mathcal{F} - \mathcal{F}_0 = \frac{1}{2} \pi^2 K \left\{ R \ln\left(\frac{R}{a}\right) - qR^2 \right\}.$$

С ростом R энергия $\mathcal{T}$ вначале возрастает, достигает максимума при $R = R^* \sim (1/4q) \ln (1/qa)$, затем падает. Таким образом, выгодны большие петли, но здесь слишком велик энергетический барьер для образования петли (порядка K/q). На практике петли никогда не рождаются в объеме, а возникают на дефектах, на поверхностях стенок и т. д.

4.2.3. Концепция линейного натяжения

Для линии произвольной формы, создающей искажения, которые могут быть плоскими или неплоскими, вычислить энергию довольно сложно. Однако в одноконстантном приближении результат представляет собой простое обобщение равенства (4.7). Энергия линии E связана с ее длиной L соотношением

$$\frac{E}{L} = \mathcal{T} = \pi K m^2 l, \tag{4.14}$$

где l — логарифмический множитель, почти не зависящий от длины линии или ее формы. Таким образом, можно с логарифмической точностью записать, что

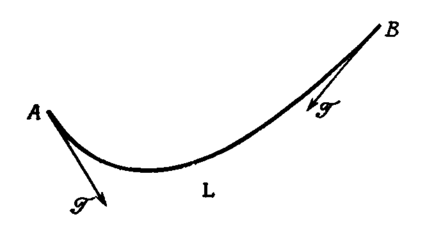
$$\frac{\delta E}{\delta L} = \mathcal{T}.$$

---

[1] Это соотношение аналогично классической теореме о дислокациях при наличии напряжения в твердых телах.

Это последнее определение $\mathcal{T}$, совпадающее с обычным определением *линейного натяжения*, используется, например, в связи с колеблющимися струнами. Поэтому многие концепции, связанные с колеблющимися струнами, которые изучались в средней школе, можно перенести на линии дисклинации. Например, силы на обоих концах дисклинации продольного изгиба получаются, как показано на фиг. 4.9.

Линейное натяжение можно измерить. Мы опишем здесь типичный способ, использованный Мейером [12, 13]. Слой нематика



Фиг. 4.9. Типичное применение концепции натяжения линии.
Линия L сцеплена с поверхностью образца в точках A и B и оттягивается вниз некоторым внешиим воздействием (например, потоком). Силы в точках A и B, обусловленные деформацией линии, показаны на фигуре. По величине они равны натяжению линии $\mathcal{T}$.

толщиной D помещают между двумя полированными стеклами. Оси легкого ориентирования на двух стеклах расположены перпендикулярно друг другу. (Мы обозначим через x направление легкого ориентирования на нижней пластине, а через y направление легкого ориентирования на верхней пластине.) Это приводит к появлению «площадок с кручением», которые впервые наблюдал еще Моген и о которых мы упоминали в гл. 3. Для отдельной площадки имеется однородное кручение, которое описывается углом

$$\theta(z) = \pm \frac{\pi z}{2D}, \qquad (4.15)$$

где z означает высоту, отсчитанную от нижней пластины. Два возможных знака для кручения дают равные энергии; некоторые площадки имеют знак плюс, а другие — знак минус. Две области разных знаков разделены линией (лежащей примерно при $z = D/2$) силой $^1/_2$. Большинство этих линий замкнуто в петли.

Если не предприняты специальные меры предосторожности, петли стремятся схлопнуться, чтобы уменьшить свою энергию $2\pi R\mathcal{T}$, и быстро исчезают. Однако, когда под микроскопом наблюдается отдельная петля, ее можно стабилизировать следующим путем. Предположим, например, что область внутри петли имеет знак плюс. Чтобы избежать схлопывания, приложим слабое магнитное поле H под углом θ_H к оси x, так что $0 < \theta_H < \pi/2$. Тогда

положительные области становятся несколько более выгодными энергетически. Путем подходящего выбора θ_H (на практике — путем поворота образца в заданном поле) можно достичь точного равновесия между магнитным эффектом и линейным натяжением. Петля при этом становится неподвижной, и ее радиус можно точно измерить.

Запишем соответствующее уравнение, предполагая, что поле слабое $[\xi(H) \gg D]$, так что локальное кручение в каждой положительной или отрицательной области не меняется. Далее, предположим, что радиус R петли велик по сравнению с D. Тогда положительные и отрицательные области являются макроскопическими и обладают магнитной энергией [на единицу площади в плоскости (xy)]:

$$F_{\mathrm{m}} = -\frac{1}{2}\chi_a H^2 \int_0^D dz \cos^2[\theta(z) - \theta_H] =$$
$$= -\frac{1}{2}\chi_a H^2 D \left\{ \overline{\cos^2\theta(z)} \cos^2\theta_H + \overline{\sin^2\theta(z)} \sin^2\theta_H + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\sin 2\theta_H\, \overline{\sin 2\theta(z)} \right\}. \qquad (4.16)$$

Черта означает усреднение по толщине слоя. Средние значения $\cos^2\theta$ (или $\sin^2\theta$) одинаковы для $a\,(+)$ и $a\,(-)$. Среднее

$$\overline{\sin 2\theta(z)} = \frac{1}{D}\int_1^D dz \left(\pm \sin\frac{\pi z}{D}\right) = \pm\frac{2}{\pi} \qquad (4.17)$$

отличается для кручений двух знаков. Разница магнитных энергий двух областей равна, таким образом,

$$\Delta F_{\mathrm{m}} = F_{\mathrm{m}}^{(-)} - F_{\mathrm{m}}^{(+)} = -(\chi_a H^2 D/\pi)\sin 2\theta_H. \qquad (4.18)$$

Рассмотрим теперь петлю радиусом R, окружающую площадку πR^2, положительной области. Ее полная энергия имеет вид

$$\mathcal{F} = -\pi R^2 \Delta F + 2\pi R \mathcal{T} + \mathrm{const}, \qquad (4.19)$$

и петля будет в равновесии, если $\partial\mathcal{F}/\partial R = 0$ или

$$\mathcal{T}/R = \Delta F_{\mathrm{m}}. \qquad (4.20)$$

Уравнение (4.20) можно также интерпретировать на языке колеблющихся струн: $\mathcal{T}/R$ — возвращающая сила на единицу длины для изогнутой линии — уравновешивается магнитной силой ΔF_m. Таким образом, если R измеримо и если магнитные параметры (H, θ_H, χ_a) известны, из уравнения (4.20) можно найти $\mathcal{T}$. Более детальное обсуждение этих измерений см. в работах [12, 13].

Замечание. Анизотропия линейного натяжения $\mathcal{T}$. Если принять во внимание разницу между K_1, K_2 и K_3, дисклинация кручения и линейная дисклинация будут обладать различным линейным натяжением. Если анизотропия достаточно велика, это может привести к появлению угловых выступов на линии [1]. На практике, однако эти выступы в нематиках не видны. Угловая зависимость $\mathcal{T}$, вероятно, довольно слабая.

4.3. Точечные дисклинации

4.3.1. Теорема о неустойчивости для линий с целой силой

Искажения вокруг линии с целой силой ($m = \pm 1, \pm 2, \ldots$) всегда можно непрерывно преобразовать в гладкую структуру без сингулярной линии. Типичный пример такого процесса сглаживания показан на фото 5, *а* и *б*: образец цилиндрический, с большим радиусом R и нормальными условиями на поверхности. На фото 5, *а* показано простейшее расположение, где директор везде радиален. Деформация здесь — чистый поперечный изгиб; на оси цилиндра имеется линейная дисклинация с силой $m = \pm 1$. Энергия на единицу длины линии легко вычисляется и оказывается равной

$$\mathcal{T} = \pi K_1 \ln\left(\frac{R}{a}\right). \tag{4.21}$$

На фото 5, *б* показана другая возможная конфигурация, включающая как поперечный, так и продольный изгибы. В цилиндрических координатах (ρ, ϕ, z) она описывается полем директора вида

$$\begin{aligned} n_z &= \cos u(\rho), \\ n_\rho &= \sin u(\rho), \\ n_\phi &= 0, \end{aligned} \tag{4.22}$$

где $u(R) = \pi/2$ и $u(0) = 0$. В одноконстантном приближении вид $u(\rho)$ оказывается очень простым [14, 15]:

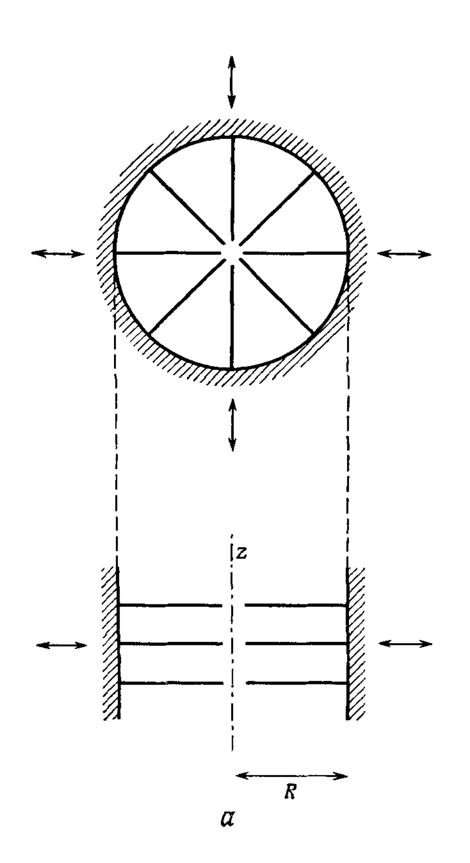
$$\operatorname{tg}\frac{u}{2} = \frac{\rho}{R}. \tag{4.23}$$

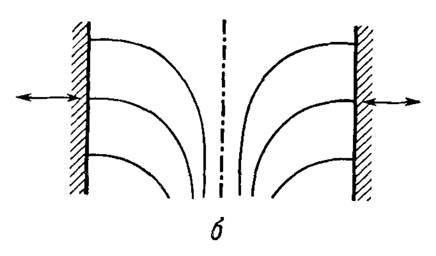
Из уравнения (4.23) можно видеть, что u линейно уменьшается до нуля при $\rho \to 0$ и что градиенты $\mathbf{n}$ не имеют особенности на оси. Таким образом, в этом решении с продольным и поперечным изгибами линейная дисклинация исчезает.

Вычисления можно также произвести для более реального случая $K_1 \neq K_3$. Функциональный вид $u(\rho)$ при этом видоизме-

[1]) На это автору указал Ж. Фридель.

Фото 5. *а* — клиновая дисклинация силы $+1$ в цилиндре: расположение вблизи от центра имеет разрыв и должно содержать сердцевину; *б* — «вытекание» дисклинации в третье измерение: теперь расположение непрерывно (сердцевины нет); *в* — визуализация картины с «вытеканием» в капилляре. (Любезно предоставил К. Вильямс.)





в

няется, но качественные черты [которые видны из (4.23)] остаются неизменными. Энергию можно найти точно. Например, когда $K_3 > K_1$, на единицу длины приходится энергия [15]

$$\mathcal{T}' = \pi\left(2K_1 + K_3 \frac{k}{\operatorname{tg} k}\right), \tag{4.24}$$

где

$$\operatorname{tg}^2 k = K_3/K_1 - 1. \tag{4.25}$$

В большинстве практических случаев K_3/K_1 близко к единице и

$$\mathcal{T}' \simeq 3\pi K. \tag{4.26}$$

Тогда конформация с продольным и поперечным изгибами более выгодна, чем линейная, при условии, что $\ln R/a > 3$ или $R > 20a \sim 40$ нм. Таким образом, для всех физически реальных размеров R линия неустойчива. Это отметили независимо Мейер [12] и Клади и Клеман [15] [1]). Мейер описал этот эффект как «вытекание» в третье измерение. Для холестериков «правило вытекания» экспериментально установил Ро [2]).

Линия может стать устойчивой, только если $K_1 \ll K_3$ (и K_2). Рассмотрим, например, предел $K_3 \gg K_1$ в выражении (4.24). Тогда $k \to \pi/2$, и энергия конфигурации с вытеканием в третье измерение равна

$$\mathcal{T}' \to \frac{1}{2}\pi^2 (K_3K_1)^{1/2} \qquad (K_3 \gg K_1). \tag{4.27}$$

Сравнивая это с выражением (4.21), мы увидим, что линейная дисклинация становится устойчивой, если

$$\ln(R/a) < \frac{1}{2}\pi (K_3/K_1)^{1/2}. \tag{4.28}$$

Как мы увидим в гл. 7, имеется один случай, когда отношение K_3/K_1 может быть очень большим, а именно в окрестности точки перехода из нематика в смектик А. Так, например, если $K_3/K_1 = 16$, то условие (4.28) соответствует $R \lessdot 400a \simeq 1$ мкм. Таким образом, в этом случае, используя тонкие капилляры, можно, вероятно, стабилизировать линию с целым m. Но если не рассматривать такие предельные случаи, мы видим, что на практике линия должна вытекать.

Эти соображения можно расширить с тем, чтобы рассмотреть другие случаи вытекания (включая и кручение) и другие типы линий. Во всех случаях, когда упругие постоянные сравнимы по величине, линии с целым m оказываются неустойчивыми. Эта теорема будет очень важна при обсуждении ядер.

---

[1]) Общее рассмотрение устойчивости дисклинаций в нематиках провели Анисимов и Дзялошинский [41*].— *Прим. ред.*

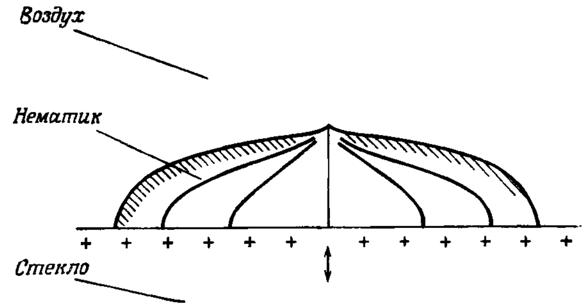
[2]) *Rault J.*, Докторская диссертация, Орсе, 1971.

С другой стороны, линии с полуцелой силой ($m = \pm^1/_2$) устойчивы просто потому, что они не могут вытекать в гладкую структуру, сохраняя то же самое значение m. Если мы обойдем по замкнутому контуру C искаженную область, начиная с точки A с директором $\mathbf{n}(A)$, то после одного оборота снова достигнем точки A, но с директором $-\mathbf{n}(A)$. Если мы будем уменьшать контур C, то должны в определенный момент попасть в точку I, где $\mathbf{n}$ разрывно. Геометрическое место этих точек I и определяет линию дисклинации, объединяющую, таким образом, все попытки, которые мы делаем.

С другой точки зрения наблюдается поразительное различие между оптическими проявлениями линий с $|m| = ^1/_2$ и $|m| = 1$. Линия с $|m| = ^1/_2$ проявляется как тонкая «колея», а вытекающая линия с $|m| = 1$ — как толстая «колея». Это различие установили Вильямс и Булиган [16].

4.3.2. Интерпретация «ядер»

Текстура с ядрами, или шлирен-текстура, была описана в разд. 4.1. Мы видели, что каждое ядро обладает характерной силой m, которая может быть целой ($m = \pm 1$) или полуцелой ($m = \pm^1/_2$). Мы также отметили, что ядра можно интерпретировать



Фиг. 4.10. Сингулярная точка на свободной поверхности плоской капельки нематика.

Граничные условия: гомеотропные на границе раздела нематик — стекло; тангенциальные или конические на границе раздела нематик — воздух.

в двух различных моделях: либо как точечные дисклинации, либо как линейные дисклинации, перпендикулярные плоскости слоя. Обсудим теперь это более подробно.

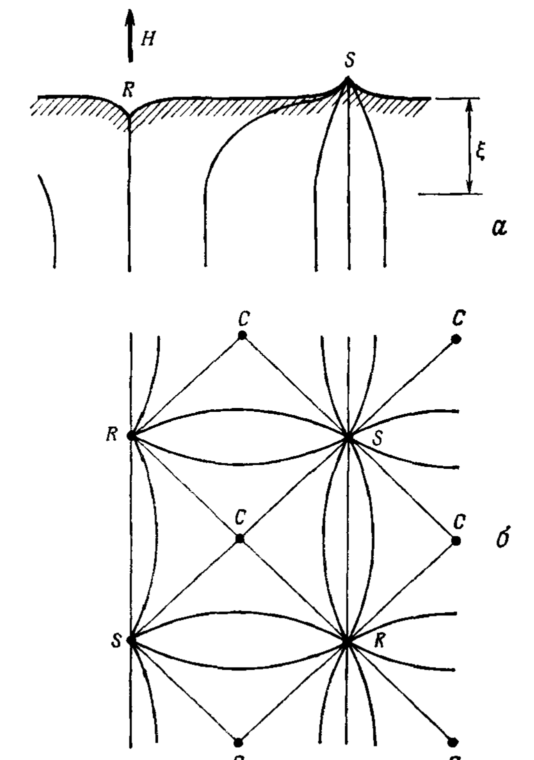
Поскольку все линии с целым m неустойчивы, ядра с $m = \pm 1$ *должны* быть точечными дисклинациями. Типичная геометрия для такой дисклинации показана на фиг. 4.10. Каждое ядро с $m = \pm ^1/_2$ должно быть концом линейной дисклинации той же силы, поскольку (как объяснено в конце предыдущего раздела) такую линию нельзя исключить путем непрерывной деформации.

Это весьма важное различие между двумя типами ядер Фридель не рассматривал. Оно было установлено в основном в работе Мейера [14]. Все существующие наблюдения, по-видимому, с ним согласуются. На типичных фотографиях видны оба типа ядер и линии, выходящие только из ядер с $m = \pm {}^1/_2$, как показано на фото 2.

4.3.3. Другие наблюдения точечных дефектов

4.3.3.1. Точки на поверхности

Ряд точечных дефектов, геометрически подобных ядрам целой силы ($m = \pm 1$), может наблюдаться на *свободной поверхности* нематика или на *поверхности раздела* между нематиком и изотропной фазой, если граничные условия на поверхности раздела



Фиг. 4.11. Идеальная решетка точечных дисклинаций на свободной поверхности жидкого нематика.

а — вид в вертикальной плоскости; *б* — горизонтальная картина, рисунок (квадратной) одной из возможных решеток: *S* — пик, *R* — ямка, *C* — седловая точка. На опыте до сих пор наблюдались только неупорядоченные точки.

тангенциальные или конические. Типичные случаи показаны на фиг. 4.10 и 4.11. Подробное исследование этих точек провел Мейер [7].

Фото 6. *а* — сингулярные точки в капилляре с нормальными граничными условиями;

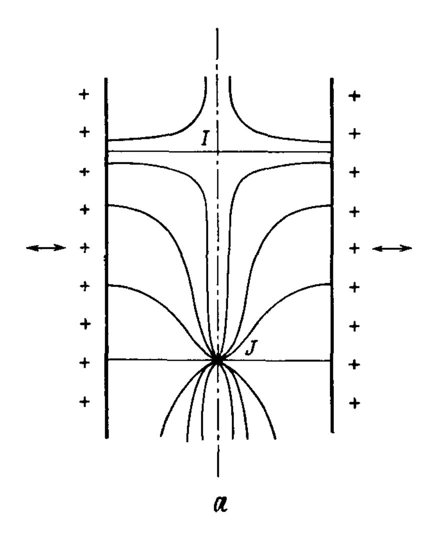
Диаграмма схематична: в окрестности точек *I* или *J* может возникать более сложное искажение, как на фото 7;

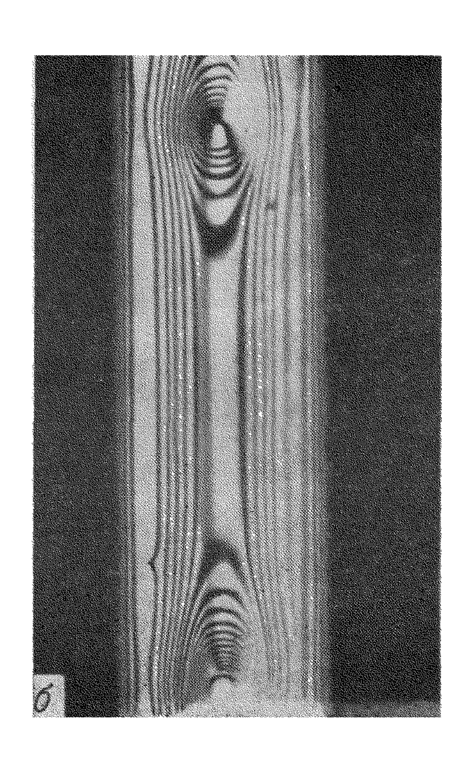
б — оптическое наблюдение пары дефектов в капилляре (николи скрещены под углом 45° к оси капилляра). (Любезно предоставили Х. Грулер и Т. Шеффер.)

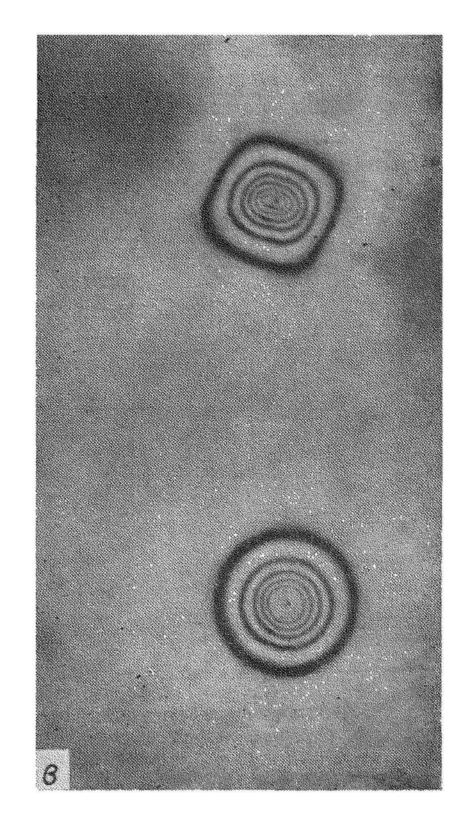
Поле директора соответствует случаю *а*;

в — сингулярные точки в слое МББА с нормальными граничными условиями. (Любезно предоставил Р. Б. Мейер.)

Применима схема случая *а*, точка *J* дает круговые кольца. Точка *I* дает эллиптические кольца. (Наблюдение со скрещенными поляризаторами.)







В большинстве случаев искажение, возникающее ниже поверхности, воздействует на форму самой поверхности [8]. Сингулярные точки связаны с угловыми выступами или впадинами на поверхности. Эти выступы обычно должны быть очень небольшими (как правило, высота их порядка 1 мкм), но энергия сингулярной точки содержит значительный вклад от поверхностного натяжения и гравитационного потенциала, связанных с выступом.

4.3.3.2. Точки в объеме

Когда линия, такая, как клиновая дисклинация на фото 5, *а* с $m = 1$, вытекает в третье измерение, она может делать это двумя способами: («вверх» или «вниз». Верхняя и нижняя части конфигурации связаны сингулярной точкой, как показано на фото 6. Систематическую классификацию сингулярных точек провел Набарро [17].

На первый взгляд простейшая геометрия, позволяющая существовать одной сингулярной точке в объеме, соответствует сферической капельке нематика, плавающей в изотропной жидкости, с нормальными граничными условиями на поверхности раздела. При таком, самом наивном решении задачи директор всюду направлен радиально, сингулярная точка расположена в центре капельки и деформация представляет собой чистый поперечный изгиб [18]. Однако эта конформация обычно не наблюдается. Более выгодна гораздо более сложная конфигурация, включающая сильное кручение в центральной области [19, 20] (фото 7). Это, вероятно, является следствием того, что упругая постоянная кручения K_2 для типичных нематиков значительно меньше, чем K_1 [1]).

4.4. Стенки в магнитных полях

В разд. 4.1 мы видели, что поверхностные особенности в нематиках неустойчивы, но в магнитном поле может существовать диффузная стенка. Обсудим теперь эти стенки более детально, начав с простого примера (который, к сожалению, трудно реализовать экспериментально) и переходя затем к более реальной ситуации.

---

[1]) Вблизи перехода нематик — смектик А отношение K_2/K_1, как ожидается, должно возрастать, и «наивное» решение может стать основным.

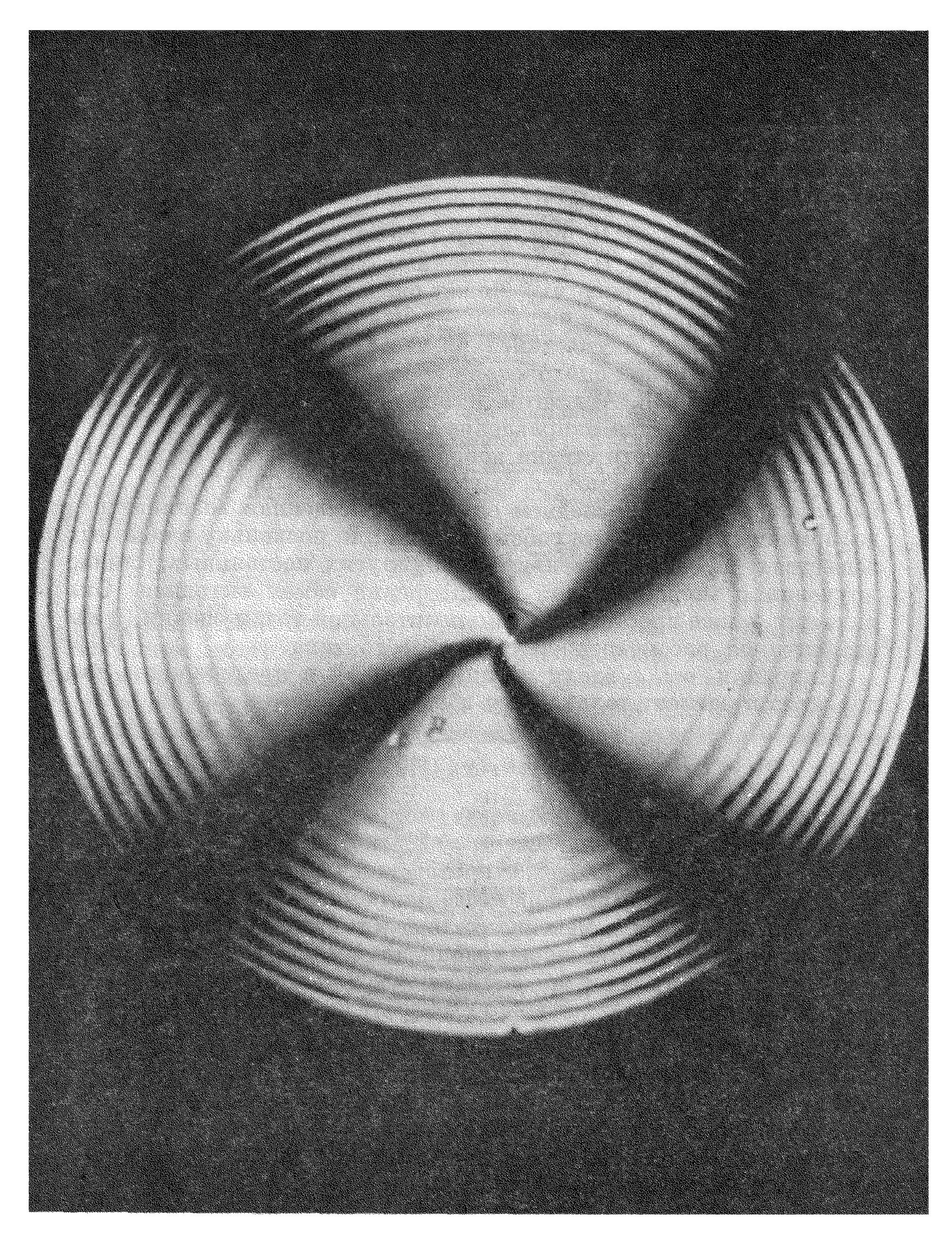


Фото 7. Точечный дефект в центре капельки нематика.
(Любезно предоставил С. Кандо.)

Граничные условия на поверхности капельки нормальные (или почти нормальные). Вместо простого радиального расположения (типа показанного на фото 6 для точки *I*) наблюдается закрученное расположение, ясно видное здесь как темный крест, наблюдаемый между скрещенными николями.

4.4.1. 180°-ные стенки

4.4.1.1. Структура стенки

В магнитном поле **H** директор **n** в объеме нематика параллелен или антипараллелен **H**. Оба состояния физически эквивалентны и дают одинаковую энергию. Может оказаться, что в одном домене **n** и **H** параллельны, а в другом — антипараллельны. Пограничная область между двумя доменами называется при этом 180°-ной стенкой, аналогичной блоховской стенке в ферромагнетике с одноосной анизотропией. Аналогом легкой оси намагничивания в ферромагнетике является направление поля в нематике.

Для нематиков эти стенки впервые рассмотрел Хельфрих [21]. Поверхность стенки может быть либо перпендикулярна, либо параллельна **H**. В последнем случае единственная возникающая деформация представляет собой кручение, и, поскольку в обычных веществах K_2 есть наименьшая из упругих постоянных, стенка кручения с энергетической точки зрения самая выгодная. Она является также простейшей с вычислительной точки зрения, и мы ограничимся рассмотрением стенки этого типа.

Направим ось x вдоль магнитного поля и предположим, что директор **n** зависит только от y и имеет вид

$$\begin{aligned} n_x &= \cos u(y), \\ n_z &= \sin u(y), \\ n_y &= 0. \end{aligned} \tag{4.29}$$

При $y = +\infty$ мы полагаем $u = 0$, а при $y = -\infty$ $u = \pi$. Вычисление $u(y)$ совпадает с проведенным ранее и описанным в гл. 3 [см. (3.50)—(3.56)] при введении понятия о длине когерентности. Единственное изменение состоит в том, что y меняется в домене от $-\infty$ до $+\infty$. Точное уравнение для $u(y)$ имеет вид

$$\operatorname{tg}\left(\frac{1}{2}u\right) = \exp\left(\frac{-y}{\xi_2(H)}\right), \tag{4.30}$$

где ξ_2 определяется обычным образом, как $(K_2/\chi_a)^{1/2} H^{-1}$. С помощью проверки можно убедиться, что равенство (4.30) удовлетворяет граничным условиям. Основное изменение u происходит на толщине $2\xi_2$ с центром при $y = 0$. Для характерных значений $H = 5$ кГс, $2\xi_2 \sim 10$ мкм. Энергию на единицу поверхности, или «поверхностное натяжение» стенки σ, можно вычислить из (3.47) и (3.54). В результате получаем

$$\sigma = \frac{2K_2}{\xi_2}, \tag{4.31}$$

что для вышеприведенного значения магнитного поля составляет $\sigma \sim 4 \cdot 10^{-3}$ эрг/см². Стенка имеет весьма гладкую структуру, и для ее образования нужна небольшая энергия.

4.4.1.2 Поверхностные дефекты

На практике часто бывает важно выяснить, как взаимодействует стенка с поверхностью образца. Если стенка пересекает граничную поверхность, ситуация обычно довольно сложная: в частности, на пересечении могут рождаться линейные дисклинации. Если стенка параллельна поверхности, ситуация несколько проще. Предположим, что граничные условия на поверхности тангенциальные и что расстояние d между стенкой и поверхностью много больше, чем ξ_2. Тогда обобщение проведенных выше вычислений приводит к следующим предсказаниям [22]:

1. Если поверхность полирована и ось легкого ориентирования параллельна **H**, стенка *отталкивается* от поверхности. Сила отталкивания на единицу площади или давление дается соотношением

$$p = 8\chi_a H^2 \exp\left(\frac{-2d}{\xi_2}\right). \qquad (4.32)$$

2. Если поверхностные условия вырожденные (например, на свободной поверхности молекулы расположены тангенциально), стенка *притягивается* к поверхности. Давление по величине равно, а по знаку противоположно тому, которое дается уравнением (4.32). Можно считать, что в обоих случаях давление возникает от взаимодействия между стенкой и ее изображением, отстоящим от нее на расстояние $2d$.

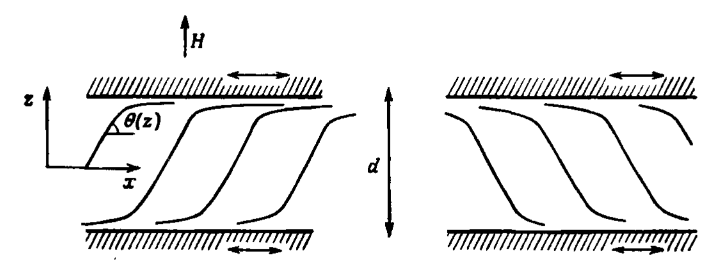
В принципе на основании утверждения 1 кажется возможным стабилизировать стенку между двумя пластинами, на которых молекулы закреплены и которые обе отталкиваются от стенки. Исходя из плоской текстуры, можно представить следующую последовательность действий, при которых образуется стенка: в нулевом поле повернем одну из плоских стеклянных пластин на 180°, создавая таким образом площадку с кручением. Приложим магнитное поле **H** вдоль оси легкого ориентирования пластины; площадка с кручением тогда сожмется в стенку на середине слоя. Однако на практике, как только мы закрутим образец больше чем на 90°, на краях слоя появляются петли дисклинации, которые уменьшают кручение. Таким образом, описанную выше операцию можно осуществить только на короткий переходный период. Мы вернемся к обсуждению этих переходных эффектов в гл. 5.

4.4.2. Стенки, связанные с переходом Фредерикса

Переходы Фредерикса обсуждались в разд. 3.2. Во всех этих переходах мы рассматриваем монодоменный нематик, прикладываем к нему поле, перпендикулярное оптической оси, и в поле выше определенного критического значения H_c наблюдаем иска-

жение структуры. Для данного $H > H_c$ система может находиться в одном из двух различных (но эквивалентных) состояний: пример, показанный на фиг. 4.12, соответствует в нашей классификации различных переходов Фредерикса (см. разд. 3.2) случаю *1*, т. е. переходу от плоской текстуры к гомеотропной.

При $H > H_c$ слой нематика разобьется на домены, соответствующие одному из двух видов искажений. Граница между двумя доменами противоположных искажений содержит стенку [1]).



Фиг. 4.12. Два типа доменов при превышении критического поля Фредерикса.

Теоретически структуру этих стенок недавно исследовал Брошар [23]. Она существенно отличается от структуры стенок Хельфриха, описанных выше.

Здесь стенки снова могут быть параллельными или перпендикулярными оси легкого ориентирования. Мы обсудим случай параллельного расположения (стенка кручения). Толщина стенки *очень велика*, если H близко к H_c. Она составляет величину $2\varkappa_2^{-1}$, где обратная длина $\varkappa_2$ определяется соотношением

$$\xi_2^2\varkappa_2^2 = 1 - \left(\frac{H_c}{H}\right)^2 \qquad (H \to H_c).$$

С точки зрения общей теории фазовых переходов расходимость $\varkappa^{-1}$ при $H \to H_c$ представляется естественной. Переход Фредерикса — это переход второго рода, а вблизи обычного перехода второго рода корреляционная длина расходится [24]. На фото 8, *а* показано увеличение размера стенки при $H \to H_c$.

Если поле $H > H_c$ приложено внезапно, возникает ряд доменов. Через некоторое время многие маленькие домены стягиваются до нуля, и остается несколько больших петель. Легким наклоном поля можно сделать состояние внутри петли выгодным и петлю станционарной в точности так, как в методике Мейера для дисклинаций. Петля не является круглой; та часть стенки, которая парал-

---

[1]) По крайней мере для не слишком больших H. При больших полях положение более сложное, оно будет обсуждаться позднее в этом же разделе.

лельна оси легкого ориентирования (стенка кручения), требует меньшей затраты энергии, чем при перпендикулярном расположении (стенка продольного изгиба для случая *1*). Таким образом, изучая степень эллиптичности петли, можно найти отношение двух упругих постоянных. Эксперименты такого типа (но использовавшие случай *2* по классификации разд. 3.2) провел Леже [25].

В целом наиболее интересной чертой стенок (в противоположность линиям дисклинаций) является то, что все их свойства можно точно проанализировать с помощью континуальной теории, тогда как для линий влиянием сердцевины часто пренебрегать нельзя. Например, зарождение стенки на поверхности включает большие области (порядка толщины стенки) и, следовательно, нечувствительно к атомным дефектам на поверхности. Зарождение линии, напротив, характеризуется молекулярными размерами, и контролировать его трудно.

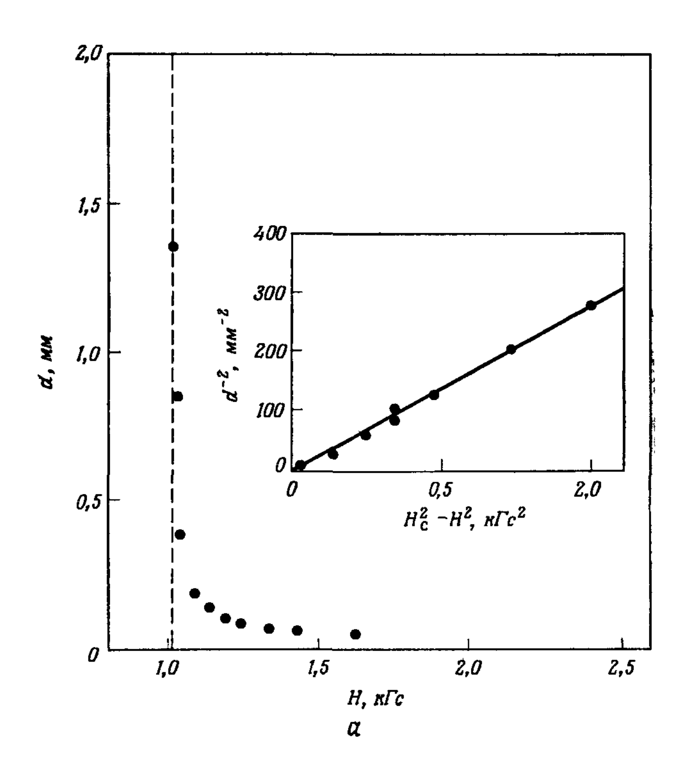


Фото 8. *а* — толщина стенки *d* как функция поля *H*. (Любезно предоставил Л. Леже.)

d находится по интерференционным картинам для нормально падающего монохроматического света. Отметим расходимость *d* на пороге Фредерикса ($H/H_c \to 1$).

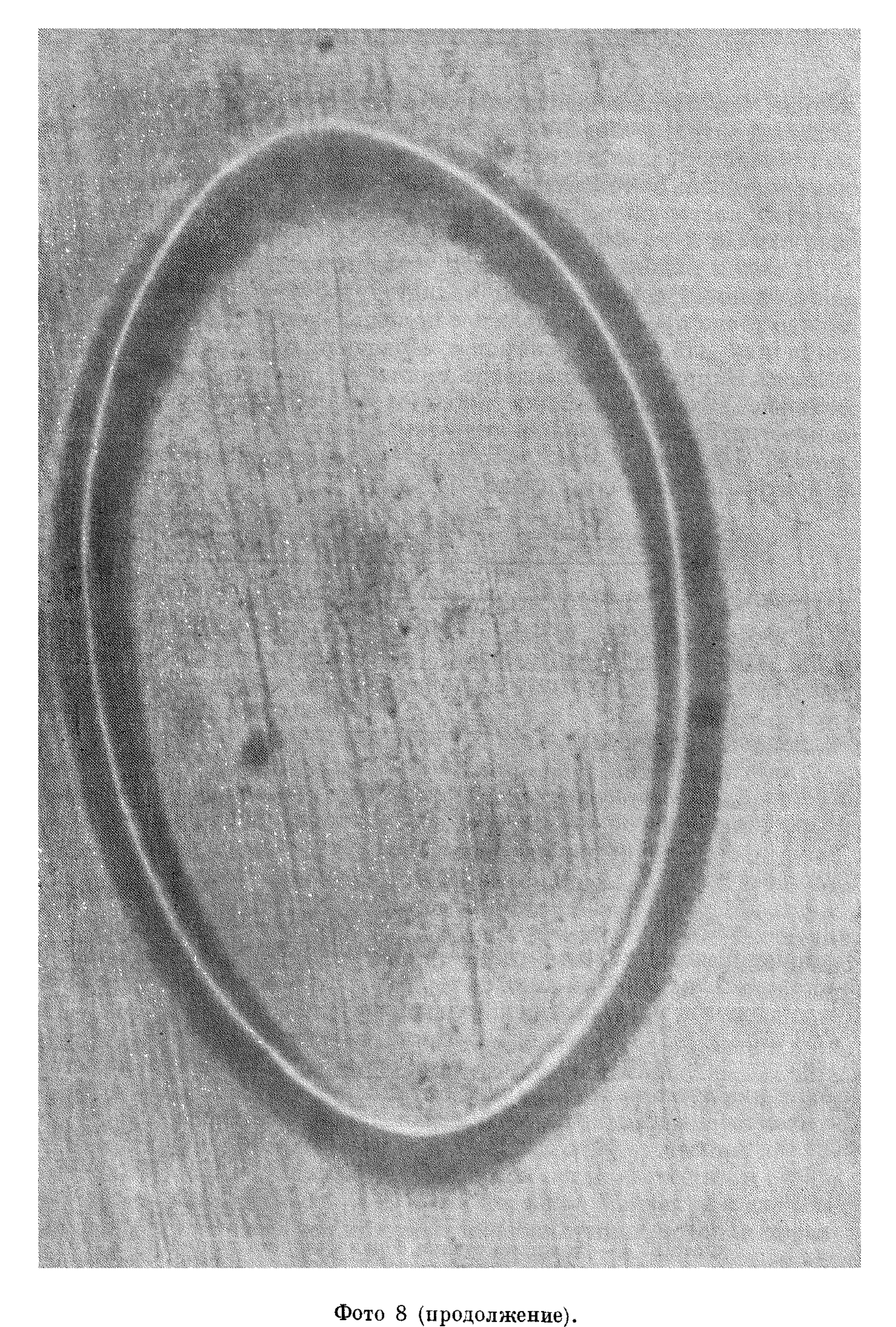


Фото 8 (продолжение).

б — замкнутая стенка для перехода гомеотропной текстуры в плоскую. (Любезно предоставил Л. Леже.)

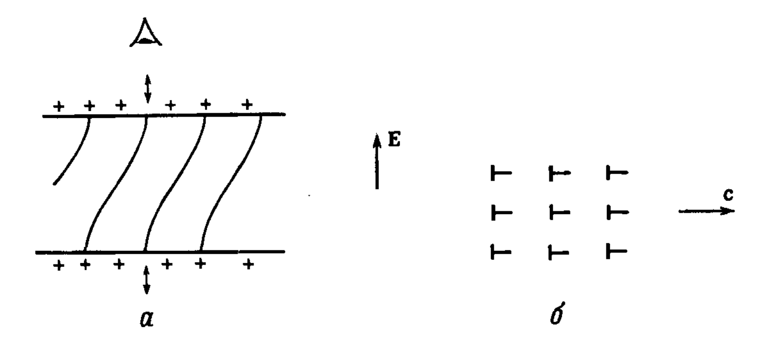
Большая ось эллипса направлена по полю *H*.

4.4.3. Переход от стенок к линиям («расщепление»)

Рассмотрим, например, стенку на фото 9 и будем увеличивать поле H. Искажение в области стенки будет постепенно возрастать ($\varkappa^{-1}$ падает), и, наконец, при некотором поле H' появится система из двух дисклинаций (с силой $m = -1/2$ и $m = +1/2$). Булиган назвал этот процесс «расщеплением» (pincement). Поле H зависит от выбора системы, но, как правило, она порядка $2\ H_c$. Этот переход от стенок к линиям впервые наблюдал Мейер [1]). Аналогичный переход в холестериках (с более сложной структурой стенки) нашел Ро [26]. Расщепление под действием электрического поля изучено во Фрейбурге [27].

4.5. «Зонтики»

Другой тип переходов Фредерикса представляет интерес с точки зрения образования плавных дефектов. Он наблюдается в веществах с отрицательной диэлектрической анизотропией, имеющих гомеотропную текстуру и подверженных действию поля,



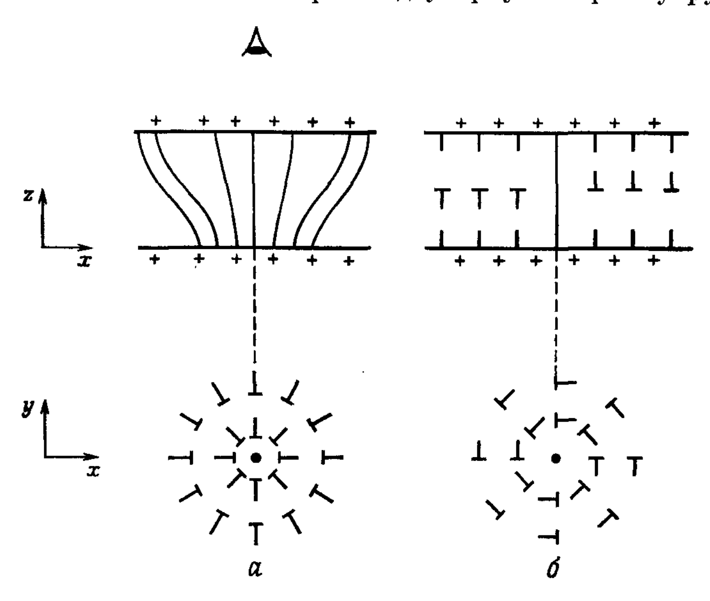
Фиг. 4.13. «Вырожденный» переход Фредерикса в поле E с гомеотропными граничными условиями и отрицательной диэлектрической анизотропией $\varepsilon_a < 0$ (предполагается, что никаких электрогидродинамических эффектов нет). Выше порогового поля E_c молекулы выстраиваются в некотором направлении **c** в плоскости слоя. *а* — вид сбоку; *б* — упорядочение направлений, видимое наблюдателем сквозь пластину.

перпендикулярного пластинам (направление z) (фиг. 4.13). Выше некоторого критического поля E_c молекулы в средней плоскости слоя имеют тенденцию к наклону, но они могут наклониться в любом направлении в плоскости (xy). Выбранное направление наклона можно обозначить единичным вектором **c**. Если для наблюдения использовать вертикальные световые пучки, область

[1]) *Meyer R. B.*, частное сообщение.

наклона вдоль **c** ведет себя как двулучепреломляющий слой с нейтральной линией, параллельной **c**. Можно заметить, однако, что **c** и —**c** неэквивалентны.

В идеальном образце **c** не зависит от x и y. Но практически боковые граничные условия налагают на поле **c** некоторое искажение. Фактически можно построить двумерную теорию упругости



Фиг. 4.14. «Зонтики», возникающие в вырожденном случае (фиг. 4.13).
а — в сердцевине преобладает поперечный изгиб; *б* — в сердцевине преобладает кручение.

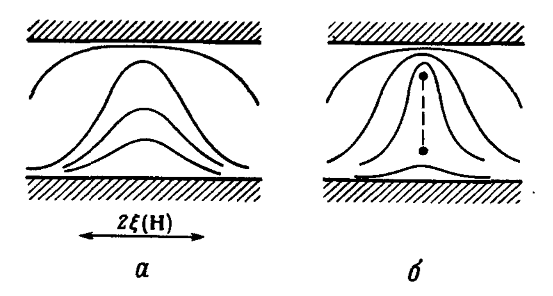
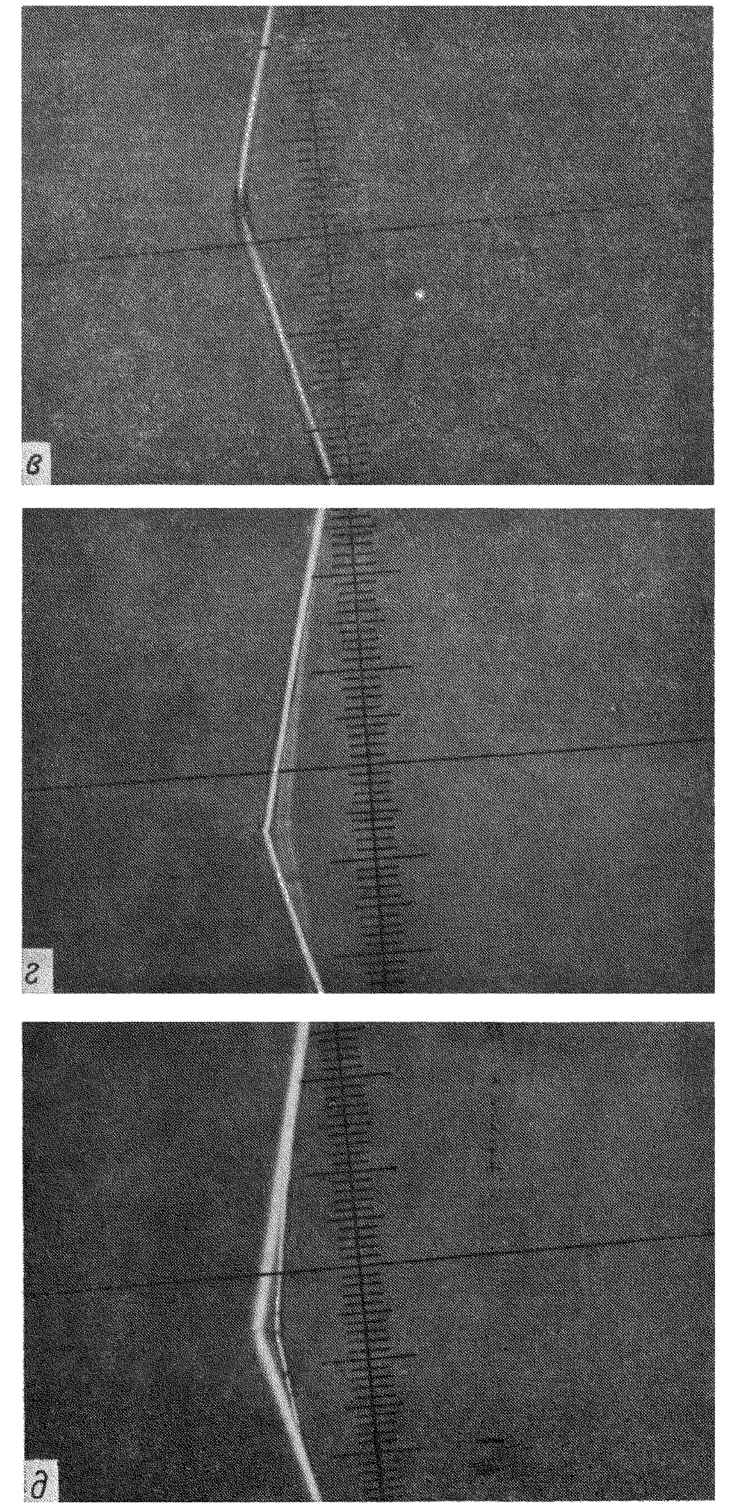


Фото 9. «Расщепление»: превращение стенки (*а*) в систему линий (*б*). Вид стенки при многоцветном освещении показан на фото *в*. На фото *г* та же область наблюдается при большем *H*. Сфокусировано изображение верхней линии, а нижняя линия размыта. На фото *д* сфокусировано изображение нижней линии. Использовать изогнутую стенку удобно, так как можно избежать точного наложения двух линий. (Любезно предоставил Л. Леже.)


в
г
д

Франка для этой задачи, введя две упругие постоянные («c-поперечный изгиб» и «c-продольный изгиб»). Можно найти также *сингулярные точки* поля **с** (фиг. 4.14). Группа в Орсе назвала эти сингулярные точки «зонтиками» [28]. Они могут обладать только целой силой (± 1). Интересной чертой зонтиков является то, что (по крайней мере для не слишком больших полей E) их сердцевина непрерывна. Размер сердцевины равен

$$\varkappa^{-1} = \frac{DE_c}{\pi (E_c^2 - E^2)^{1/2}}$$

(D означает толщину образца), и директор **n** внутри сердцевины меняется плавно [28]. Таким образом, и статические, и динамические свойства зонтиков можно рассчитать точно. Зонтики обладают интересными деформациями и движутся под действием сдвигового течения, когда верхняя ограничивающая поверхность перемещается параллельно нижней поверхности [29].

4.6. Поверхностные дисклинации

Главные особенности линейных дисклинаций, находящихся на поверхности твердое тело — нематик, нашли, в частности, Клеман и Вильямс [30, 31] и совсем недавно Клеман и Ришенков [32] [1]). Эти линии неподвижны, и их вид часто зависит от микроскопических неоднородностей твердого тела.

Структуры этих линий детально проанализировали Витек и Клеман [33]. К этой проблеме имеет отношение также одна ранняя работа Мейера [34]. Структура зависит главным образом от величины энергии сцепления, приводящей к одной выделенной ориентации на поверхности. Когда эта энергия мала, или, что эквивалентно, когда экстраполяционная длина b, определенная на фиг. 3.8, велика, поверхностная линия *простирается на расстояние порядка* b. Это можно понять следующим образом. Рассмотрим, например, поверхность плоскости (xy) с тангенциальными граничными условиями и энергией сцепления (на 1 см^3)

$$f_{\text{пов}} = \frac{1}{2} A \sin^2 \theta \tag{4.33}$$

для директора, составляющего угол θ с осью легкого ориентирования. В одноконстантном приближении плоское искажение (типа описанного в разд. 4.2.2.2.) опять приводит к $\nabla^2\theta = 0$ во всей нематической области ($z > 0$). Граничные условия у стенки выражают равновесие моментов кручения и имеют вид

$$\frac{\partial f_{\text{пов}}}{\partial \theta} = K \left.\frac{\partial \theta}{\partial z}\right|_{z=0}$$

[1]) *Kleman M.*, *Ryschenkow G.*, в печати.

или (через экстраполяционную длину b [см. (3.33)])

$$\frac{1}{b}\sin\theta\cos\theta - \frac{\partial\theta}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0. \tag{4.34}$$

Решение $\theta(x, y, z)$ можно найти аналогично тому, как это было сделано для уравнения (4.4). Для линии, параллельной оси y, оно будет иметь вид [33, 34]

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{z+b}{x}. \tag{4.35}$$

Легко проверить, что граничные условия (4.34) удовлетворяются точно. Уравнение (4.35), взятое точно на поверхности ($z = 0$), показывает, что θ изменяется от 0 до π, когда x изменяется от $-\infty$ до $+\infty$, причем основные изменения приходятся на интервал $2b$.

Это представляет интерес, так как для многих практически важных случаев b имеет величину порядка микрометров. Точные оптические измерения θ ($z = 0$) тогда могут позволить определить b или в более общем случае измерить энергию сцепления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Friedel G.*, Ann. Phys. 18, 273 (1922).
2. *Frank F. C.*, Disc. Faraday Soc., 25, 1 (1958).
3. *Rault J.*, Compt. rend., **272B**, 1275 (1971).
4. *Cladis P.*, *Kleman M.*, *Pieransky P.*, Compt. rend., **273B**, 275 (1971).
5. *Friedel J.*, *Kleman M.*, в книге: Fundamental aspects of theory of dislocations, Natn. Bur. Stand. spec. pub., 317, I, 607 (1970).
6. *Kleman M.*, *Friedel J.*, Journ. Phys. (Fr.), 30, Suppl. C4, 43 (1969).
7. *Meyer R. B.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 355 (1972).
8. *De Gennes P. G.*, Solid State Comm., 8, 213 (1970).
9. *Williams R.*, Journ. Chem. Phys., 50, 1324 (1969).
10. *Meyerhofer D.*, *Sussman A.*, *Williams R.*, Journ. Appl. Phys., 43, 3685 (1972).
11. *Friedel J.*, *de Gennes P. G.*, Compt. rend., **268B**, 257 (1969).
12. *Meyer R. B.*, Phys. Rev. Lett., 22, 918 (1969).
13. *Meyer R. B.*, Thesis, Harvard University, 1969.
14. *Meyer R. B.*, Phil. Mag., 27, 405 (1973).
15. *Cladis P.*, *Kleman M.*, Journ. Phys. (Fr.), 33, 591 (1972).
16. *Williams C.*, *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), 35, 589 (1974).
17. *Nabarro F. R. N.*, Journ. Phys. (Fr.), 33, 1089 (1972).
18. *Doubois Violette E.*, *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), 30, Suppl. C4, 57 (1969).
19. *Candau S.*, *Le Roy P.*, *Debeauvais F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 283 (1973).
20. *Press M.*, *Arrott A.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1 177 (1975).
21. *Helfrich W.*, Phys. Rev. Lett., 21, 1518 (1968).
22. *De Gennes P. G.*, Journ. Phys. (Fr.), 32, 789 (1971).
23. *Brochard F.*, Journ. Phys. (Fr.), 33, 607 (1972).

24. *Stenley H. E.*, Introduction to phase transitions and critical phenomena, Oxford, Clarendon Press, 1971. (Имеется перевод: *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, «Мир», М., 1973.)
25. *Leger L.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 33 (1973).
26. *Rault J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 143 (1972).
27. *Stieb A.*, *Baur*, *Meier G.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1, 185 (1975).
28. *Rapini A.*, Journ. Phys. (Fr.), 34, 629 (1973).
29. *Rapini A.*, *Leger L.*, *Martinet A.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1, 194 (1975).
30. *Kleman M.*, *Williams C.*, Phil. Mag., 28, 725 (1973).
31. *Williams C.*, Thése 3e cycle, Orsay, 1973.
32. *Ryschenkow G.*, Thése 3e cycle, Orsay, 1975.
33. *Vitek B.*, *Kleman M.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, 59 (1975).
34. *Meyer R. B.*, Phil. Mag., 27, 405 (1973).
35. *Eriksen J. L.*, в книге: Liquid crystals and ordered fluids, eds. Johnson J., Porter R., Plenum Press, 1970, p. 181.
36. *Dafermos C.*, Quart. Journ. Mech. appl. Math., 33, 49 (1970).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

37*. *Лихачев В. А.*, *Хайров Р. Ю.*, Введение в теорию дисклинаций, Изд-во ЛГУ, 1975.
38*. *Дзялошинский И. Е.*, ЖЭТФ, 58, 1443 (1970).
39*. *Imura H.*, *Okano K.*, Phys. Lett., 42A, 405 (1973).
40*. *Драйзин Ю. А.*, *Дыхне А. М.*, ЖЭТФ, 61, 2140 (1971).
41*. *Анисимов С. И.*, *Дзялошинский И. Е.*, ЖЭТФ, 63, 1460 (1972).
42*. *Сонин А. С.*, *Чувыров А. И.*, *Собачкин А. С.*, *Овчинников В. Л.*, ФТТ, 18, 3099 (1976).

5

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИКОВ

Перед нами бежит темный и глубокий поток.
Нескончаемо и беспрестанно он нам что-то приглушенно говорит.

У. ФОЛКНЕР

5.1. Уравнения «нематодинамики»

5.1.1. Взаимодействие между ориентацией и течением

Течение нематика весьма похоже на течение обычной органической жидкости с молекулами такого же размера. Однако режимы течения здесь более сложные и экспериментально исследовать их гораздо труднее, чем в изотропных жидкостях, по следующим причинам.

Поступательное движение связано с внутренним ориентационным движением молекул. Как правило, течение искажает упорядочение длинных осей и, наоборот, изменение ориентации (например, при наложении внешнего поля) будет во многих случаях вызывать течение нематика.

Для количественного измерения этих эффектов весьма полезны оптические наблюдения локальных состояний движущегося нематика. К сожалению, нематики мутны (и причины этого не случайны; см. разд. 3.4). На практике при оптических исследованиях имеют дело с тонкими образцами (тоньше 300 мкм). Таким образом, обычное вискозиметрическое оборудование, где используются капилляры, падающие шары, вращающиеся цилиндры и т. д., не подходит для оптических наблюдений. Кроме того, поверхности (например, внутренние поверхности капилляров) не поддаются контролю, и степень ориентирования нематика на них неизвестна. По этим причинам многие существующие в литературе данные нельзя использовать в качестве количественных характеристик.

Можно, однако, улучшить положение, либо производя ориентирование наложением внешнего поля, либо выбирая более тонкие методы измерения: затухание звуковой сдвиговой волны, неупругое рассеяние света и т. д. Мы обсудим эти эксперименты по «нематодинамике» в разд. 5.2.

С теоретической точки зрения взаимодействие между ориентацией и течением — весьма деликатная вещь. Существо вопроса

анализировали две группы, представляющие совершенно различные школы [1]):

1. Макроскопическое приближение, основанное на классической механике, использовали Эриксен [1, 2], Лесли [3, 4], Пароди [5] (в дальнейшем будем ссылаться на них как на ЭЛП). Большая часть имеющихся данных была проанализирована с точки зрения этого подхода.

2. Микроскопическое приближение, основанное на изучении функций корреляции, немного позже предложила Гарвардская группа [6], затем результаты были переписаны непосредственно на макроскопическом языке и обобщены на другие мезоморфные фазы [7] [2]).

Содержание этих двух подходов является, в сущности, одинаковым. Мы рассмотрим здесь слегка видоизмененную версию теории ЭЛП, а затем покажем, как путем небольшого изменения в выборе переменных можно получить гарвардскую формулировку.

5.1.2. Выбор динамических переменных

Первое допущение в приближении ЭЛП состоит в том, что динамическое состояние жидкого нематика можно характеризовать:

1) полем скоростей $\mathbf{v}(\mathbf{r})$, описывающим течение вещества;

2) единичным вектором $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ (директором), описывающим локальную степень ориентирования.

Эти формулировки Гарвардская группа подвергала сомнению в своих ранних работах [8]. Она предложила совершенно иную теорию, предположив, что поле скоростей $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ достаточно для описания состояния течения. В этой теории директор не является независимой переменной, его ориентация выводится из градиентов $\mathbf{v}$. Таким образом, в этой картине вращение оптической оси может возникнуть только в том случае, когда существует макроскопический (неоднородный) поток.

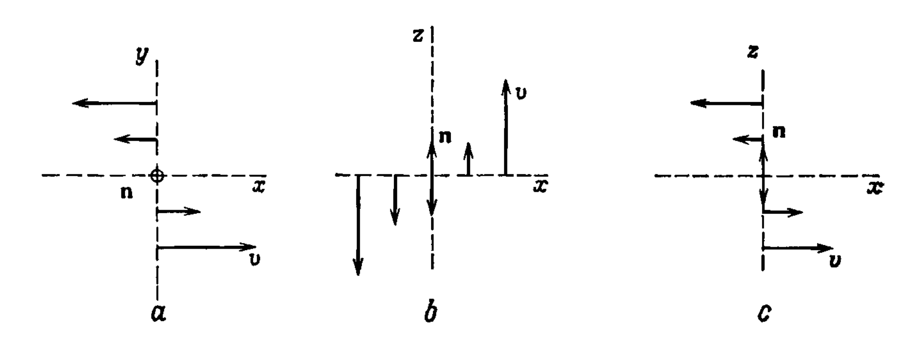
В эксперименте при соответствующей геометрии действительно можно повернуть директор $\mathbf{n}$ с помощью внешнего поля без какого-либо макроскопического смещения молекул ($\mathbf{v} \equiv 0$). Хорошим примером этого является плоское искажение, представляющее собой чистое кручение (фиг. 5.1): к монокристаллу нематика, помещенному между двумя полированными пластинами, в плоскости пластин приложим магнитное поле H под конечным углом ψ ($< \pi/2$) к первоначальной оптической оси. Если H достаточно велико [$\xi(H)$ много меньше толщины образца d], молекулы в цен-

---

[1]) Подход, основанный на асимметричной механике сплошных сред, развивают Аэро и Булыгин [140*, 141*]; статистический подход — Немцов [142*]. — *Прим. ред.*

[2]) См. также [133, 134].

тральной части слоя повернутся на угол ψ. Чтобы увидеть, сопровождается ли этот поворот обратным течением, наблюдают за пылинками, плавающими в нематике [1]. Результат оказывается отрицательным: при этой геометрии вращение оптической оси достигается без какого-либо макроскопического вращения. Более тонкий вариант этого эксперимента проводился также для неупругого



Фиг. 5.1. Три основных случая взаимной ориентации директора и градиента скорости для измерения вязкости в хорошо ориентированном нематике.

рассеяния света [9] и привел к тому же заключению: выбор переменных, предложенный в работе [8], недостаточен для описания нематика, тогда как выбор переменных ЭЛП является адекватным.

Добавим несколько слов об использовании директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ *постоянной длины* ($\mathbf{n}^2 \equiv 1$). Конечно, как уже упоминалось в связи со статической континуальной теорией (разд. 3.1), в искаженном состоянии величина двулучепреломления слегка меняется. Однако этот эффект очень мал при всех температурах ниже точки перехода из нематика в изотропную жидкость. Кроме того, в упорядоченной фазе характеристические частоты, связанные с изменением параметра порядка, высоки и их нельзя описать с помощью гидродинамики. Поэтому мы должны их опустить [2].

5.1.3. Источники энтропии для текущего нематика

5.1.3.1. Природа потерь

Мы хотим записать уравнения движения для переменных $\mathbf{v}$ и $\mathbf{n}$ в пределе медленных пространственных изменений и низких частот («гидродинамический предел»). Первый шаг состоит в конструировании формулы, дающей диссипацию (или, как говорят,

---

[1] *Y. Galerne*, не опубликовано.

[2] Выше T_c ситуация совершенно иная; мы рассмотрим ее отдельно в разд. 5.4.

источник энтропии), обусловленную всеми процессами трения в жидкости. Для простоты мы ограничимся *изотермическим* процессом (градиенты температуры отсутствуют). Тогда имеем два типа диссипативных потерь: обычные явления вязкости и потери, связанные с поворотом оптической оси относительно жидкости.

При выводе источника энтропии мы будем достаточно близко следовать подходу де Гроота и Мазура [10] для изотропной жидкости. Свободная энергия, запасенная нематиком, имеет вид

$$\int \left\{ \frac{1}{2} \rho v^2 + F_0 + F_\mathrm{d} + F_\mathrm{m} \right\} d^3 r.$$

Первое слагаемое представляет собой кинетическую энергию (ρ — плотность); F_0 — внутренняя свободная энергия, зависящая от плотности; F_d — свободная энергия искажения Франка. F_m представляет собой взаимодействие между директором и внешним магнитным полем $\mathbf{H}$. Заметим, что мы не включили в свободную энергию каких-либо поверхностных слагаемых. Это означает, что мы ограничиваемся случаем сильного сцепления на поверхностях.

В последующем изложении мы будем предполагать (как и в гл. 3), что H однородно в пространстве. Для простоты мы также не будем обсуждать взаимодействие с электрическим полем и влияние таких объемных сил, действующих на всю массу тела, как гравитация.

Для изотермического процесса диссипация $T\dot{S}$ равна уменьшению запасенной свободной энергии:

$$T\dot{S} = -\frac{d}{dt} \int \left\{ \frac{1}{2} \rho v^2 + F_0 + F_\mathrm{d} + F_\mathrm{m} \right\} d^3 \mathbf{r}. \tag{5.1}$$

Запишем теперь более подробно различные вклады в уравнение (5.1). Кинетическое слагаемое будет выведено из уравнения для локального ускорения, а слагаемое с внутренней свободной энергией будет взято прямо из нашего обсуждения гидростатики в гл. 3.

5.1.3.2. Определение полного напряжения и вязких напряжений

Запишем уравнение для ускорения жидкости в виде

$$\rho \frac{d}{dt} v_\beta = \partial_\alpha \sigma_{\alpha\beta}, \tag{5.2}$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ — *тензор напряжения*. Следует подчеркнуть, что $\sigma_{\alpha\beta}$ не однозначно определяется уравнением (5.2). Преобразования типа $\sigma_{\alpha\beta} \to \sigma_{\alpha\beta} + g_{\alpha\beta}$ оставляют ускорение неизменным, если $\partial_\alpha g_{\alpha\beta} \equiv 0$.

Подставляя уравнение (5.2) в (5.1) и интегрируя по частям, получаем

$$-\frac{d}{dt}\int\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)d^3r=\int\sigma_{\alpha\beta}\partial_\alpha v_\beta d^3r+\text{Поверхностные слагаемые.} \quad (5.3)$$

Перейдем к вкладу $F_0+F_d+F_m$ в источник энтропии, который можно получить из уравнения (3.101) (полагая $F_g=0$):

$$-\frac{d}{dt}\int\{F_0+F_d+F_m\}\,d^3r=\int\left(-\sigma^e_{\alpha\beta}\partial_\alpha v_\beta+\mathbf{h}\cdot\dot{\mathbf{n}}\right)d^3r+$$
$$+\text{Поверхностные слагаемые,} \quad (5.4)$$

где σ^e — *напряжение Эриксена* [см. (3.100)], $\mathbf{h}$ — молекулярное поле (3.89) и

$$\dot{\mathbf{n}}=\frac{d\mathbf{n}}{dt}=\frac{\partial\mathbf{n}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\,\mathbf{n} \quad (5.5)$$

— *материальная производная* $\mathbf{n}$ (изменение $\mathbf{n}$ за единицу времени с точки зрения движущейся молекулы).

Добавляя вклад из соотношений (5.3) и (5.4), получаем

$$T\dot{S}=\int\{(\sigma_{\alpha\beta}-\sigma^e_{\alpha\beta})\,\partial_\alpha v_\beta+\mathbf{h}\cdot\dot{\mathbf{n}}\}\,d^3r+$$
$$+\text{Поверхностные слагаемые.} \quad (5.6)$$

Разность σ' между истинным напряжением σ и равновесным напряжением σ^e будет называться *вязким напряжением*

$$\sigma'_{\alpha\beta}=\sigma_{\alpha\beta}-\sigma^e_{\alpha\beta}. \quad (5.7)$$

5.1.3.3. Антисимметричная часть вязкого напряжения

Тензор $\sigma'_{\alpha\beta}$, вообще говоря, не симметричен. Чтобы охарактеризовать его антисимметричную часть, введем вектор $\mathbf{\Gamma}$:

$$\Gamma_z=-\sigma'_{xy}+\sigma'_{yx}\quad \text{и т. д.} \quad (5.8)$$

Теперь наша первая задача — вывести точное выражение для $\mathbf{\Gamma}$. Рассмотрим интеграл

$$\dot{L}=\frac{d}{dt}\int d^3r\,\mathbf{r}\times\rho\mathbf{v}. \quad (5.9)$$

Он представляет собой скорость изменения углового момента образца, т. е. *полный момент кручения*, приложенный к рассматриваемой жидкости. В нашем случае $\dot{L}$ содержит следующие вклады:

1) магнитный момент

$$\int d^3r\,\mathbf{M}\times\mathbf{H}, \quad (5.10)$$

где $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ — локальное намагничивание нематика [см. (3.45) и (3.48)];

2) моменты, обусловленные внешними напряжениями σ, действующими на поверхности образца:

$$\int \mathbf{r}\times(d\mathbf{S}:\sigma), \tag{5.11}$$

где $d\mathbf{S}$ — векторный элемент поверхности (направленный наружу от жидкости) на границе и $(d\mathbf{S}:\sigma)_\alpha = dS_\beta\sigma_{\beta\alpha}$;

3) моменты, действующие на директор на поверхности. Для равновесного состояния они обсуждались в гл. 3 [см. (3.115)] и даются выражением

$$\int \mathbf{n}\times(d\mathbf{S}:\pi), \tag{5.12}$$

где $\pi_{\alpha\beta}$ определено равенством (3.90). Здесь мы обсуждаем случай «сильного сцепления», для которого специфические потери на поверхности отсутствуют. Тогда выражение (5.12) для поверхностного момента остается верным даже в отсутствие равновесия.

Собирая вклады (5.10) — (5.12), приходим к равенству

$$\frac{d}{dt}\int(\mathbf{r}\times\rho\mathbf{v})\,d^3r=\int(\mathbf{M}\times\mathbf{H})\,d^3r+\int\{\mathbf{r}\times(d\mathbf{S}:\sigma)+\mathbf{n}\times(d\mathbf{S}:\pi)\}. \tag{5.13}$$

Теперь используем соотношение (5.2) для преобразования левой стороны равенства (5.13). Интегрируя результат по частям, получаем

$$\int(\sigma_{yx}-\sigma_{xy})\,d^3r=\int(\mathbf{M}\times\mathbf{H})_z\,d^3r+\int\{\mathbf{n}\times(d\mathbf{S}:\pi)\}_z. \tag{5.14}$$

Левую часть (5.14) мы записывали для $\sigma=\sigma^e+\sigma'$. Вклад от σ' равен просто Γ_z. Вклад от σ^e уже был вычислен в (3.110)[1]:

$$\int(\sigma^e_{yx}-\sigma^e_{xy})\,d^3r=\int(\mathbf{M}\times\mathbf{H}-\mathbf{n}\times\mathbf{h})_z\,d^3r+\int\{\mathbf{n}\times(d\mathbf{S}:\pi)\}_z. \tag{5.15}$$

Подставляя эти результаты в (5.14), мы видим, что магнитное слагаемое и слагаемое, содержащее π, выпадают, в результате чего

$$\int\{\mathbf{\Gamma}-\mathbf{n}\times\mathbf{h}\}\,d^3r=0. \tag{5.16}$$

Таким образом, мы приходим к заключению, что

$$\mathbf{\Gamma}=\mathbf{n}\times\mathbf{h}. \tag{5.17}$$

С точки зрения физического смысла это означает, что $\mathbf{\Gamma}$ является моментом (на единицу объема), действующим со стороны внутрен-

[1]) В соотношение (3.110) входит другой тензор σ^d, но антисимметричные части σ^d и σ^e одинаковы.

ней степени свободы (n) на поток. Этот момент отличен от нуля только в отсутствие равновесия, поскольку (как нам известно из гл. 3) в равновесии n коллинеарно h. Отсутствие симметрии в тензоре σ' [см. (5.8)] просто отражает наличие этого объемного момента.

5.1.3.4. Окончательная формула для источника энтропии

Вернемся к равенству (5.6), дающему выражение для диссипации. На этой стадии удобно разделить тензор градиентов скоростей на симметричную часть

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha) \qquad (5.18)$$

и антисимметричную часть, связанную с вектором

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2}\operatorname{rot}\mathbf{v}. \qquad (5.19)$$

Аналогично мы обозначим через σ^s симметричную часть σ'. Используя эти обозначения, с помощью выражения (5.8) для Γ мы можем преобразовать равенство (5.6) и получим

$$T\dot{S} = \int \{\mathbf{A} : \sigma^s - \boldsymbol{\Gamma}\cdot\boldsymbol{\omega} + \mathbf{h}\cdot\dot{\mathbf{n}}\}\, d^3r. \qquad (5.20)$$

Подставим тёрерь $\boldsymbol{\Gamma} = \mathbf{n} \times \mathbf{h}$ [см. (5.17)] в это выражение. Тогда получим

$$T\dot{S} = \int \{\mathbf{A} : \sigma^s + \mathbf{h}\cdot\mathbf{N}\}\, d^3r, \qquad (5.21)$$

где

$$\mathbf{N} = \dot{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n}. \qquad (5.22)$$

Вектор N представляет собой скорость изменения директора относительно жидкости. Уравнение (5.21) является основным уравнением нематодинамики. В нем проявляются два типа диссипации, о которых мы говорили в начале этого раздела: диссипация из-за градиента скоростей и диссипация из-за поворота оптической оси.

Интересно также отметить, что источник энтропии исчезает для жестких вращений, таких, как вращение твердого тела, т. е. если и молекула, и директор вращаются вокруг определенной оси с одной и той же угловой скоростью, то $A_{\alpha\beta} = 0$ и $N_\alpha = 0$, так что, согласно (5.21), $T\dot{S} = 0$. Это свойство рассматривается иногда как очевидное и используется как отправная точка для вывода уравнения (5.21). Более детальные (и трудоемкие) вычисления,

проведенные здесь, основаны по существу на уравнении (5.15). Как пояснялось в гл. 3, это уравнение просто выражает то обстоятельство, что свободная энергия искажения F_d является скаляром [функцией $\operatorname{div}\mathbf{n}$, $\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n}$, $(\mathbf{n}\times\operatorname{rot}\mathbf{n})^2$]; таким образом, физическое содержание обоих выводов одно и то же.

5.1.4. Законы трения

5.1.4.1. Определение потоков и сил

Обычно, когда имеют дело с необратимыми процессами, записывают каждый из вкладов в источник энтропии как произведение «потока» на сопряженную «силу». Общее введение в эту проблему содержится в книге де Гроота и Мазура [10]. Здесь источник энтропии дается уравнением (5.21). Мы выберем в качестве потоков компоненты симметричного тензора $A_{\alpha\beta}$ и компоненты вектора N_μ [1]). У тензора $\mathbf{A}$ имеется шесть независимых компонент, а у вектора $\mathbf{N}$ — три [2]). Тогда в соответствии с уравнением (5.21) можно сказать, что

$$\begin{aligned} &\sigma^s_{xx}\text{ — сила, сопряженная с } A_{xx};\\ &2\sigma^s_{xy}\text{ — сила, сопряженная с } A_{xy}\text{ и т. д.;}\\ &h_\alpha\text{ — сила, сопряженная с } N_\alpha. \end{aligned} \tag{5.23}$$

Множитель 2, возникающий в недиагональных элементах, отражает то обстоятельство, что такое слагаемое, как $\sigma^s_{xy}A_{xy}$, появляется в уравнении (5.21) дважды.

5.1.4.2. Коэффициенты трения

Перейдем теперь к записи системы феноменологических уравнений, выражающих силы через потоки (или наоборот). На этой стадии мы предположим, что *в молекулярном масштабе потоки являются слабыми*, например, что угловые скорости вращения, описываемые вектором $\mathbf{N}$, весьма малы по сравнению с характеристическими частотами вращения отдельных молекул. Этот предел медленных движений требуется для применимости любой гидродинамической теории.

В пределе слабых потоков силы будут линейными функциями потоков. Мы запишем это в виде

$$\sigma^s_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta\gamma\delta}A_{\gamma\delta} + M_{\alpha\beta\gamma}A_\gamma, \tag{5.24}$$

$$h_\gamma = M'_{\alpha\beta\gamma}A_{\alpha\beta} + P_{\gamma\delta}N_\delta. \tag{5.25}$$

---

[1]) При таком выборе все потоки нечетны относительно обращения времени, а все силы четны.

[2]) Компоненты $\mathbf{N}$ связаны одним соотношением $N_\mu n_\mu = 0$. Однако линейная связь между потоками не нарушает соотношений Онсагера (см. [10]).

Все коэффициенты L, M, M', P имеют размерность вязкости, а именно масса·длина$^{-1}$·время$^{-1}$. Чтобы убедиться в этом, достаточно заметить, что σ и $\mathbf{h}$ имеют размерность энергии на единицу объема, тогда как A и $\mathbf{N}$ имеют размерность частоты.

Для рассматриваемых диамагнитных веществ влияние магнитного поля H на константы трения пренебрежимо мало. Это значительно упрощает ситуацию.

Другое упрощение возникает в связи с теоремой Онсагера (см. [10]), которая утверждает, что матрицы M и M' одинаковы:

$$M_{\alpha\beta\gamma} = M'_{\alpha\beta\gamma}. \tag{5.26}$$

Чтобы проверить, правильно ли множитель 2, появляющийся в определении (5.23) для сил, включен в уравнение (5.26), читатель может рассмотреть, например, коэффициент при N_γ в выражении [выведенном из уравнения (5.24)] для силы $2\sigma^s_{xy}$; он равен $2M_{xy\gamma}$. Коэффициент при A_{xy} в уравнении (5.25) для h_γ равен $2M'_{xy\gamma}$. По теореме Онсагера эти два коэффициента должны быть равны; результат согласуется с уравнением (5.26).

Наконец, вид матриц L, M, P должен быть совместим с локальной симметрией $D_{\infty h}$ нематика. Таким образом, единственный вектор, который может появиться в определении L, M, P,— это локальный директор $\mathbf{n}$. Кроме того, мы уже неоднократно отмечали, что все измеряемые свойства должны быть инвариантны относительно замены $\mathbf{n}$ на $-\mathbf{n}$. При таком изменении A и σ^s остаются инвариантными, тогда как $\mathbf{N}$ и $\mathbf{h}$ меняют знак. Наиболее общая структура уравнений (5.25) и (5.26), удовлетворяющая этим требованиям, имеет вид

$$\sigma^s_{\alpha\beta} = \rho_1\delta_{\alpha\beta}A_{\mu\mu} + \rho_2 n_\alpha n_\beta A_{\mu\mu} + \rho_3\delta_{\alpha\beta}n_\gamma n_\mu A_{\gamma\mu} + \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}(\alpha_5+\alpha_6)(n_\alpha A_{\mu\beta} + n_\beta A_{\mu\alpha})n_\mu + \frac{1}{2}\gamma_2(n_\alpha N_\beta + n_\beta N_\alpha), \tag{5.27}$$

$$h_\mu = \gamma'_2 n_\alpha A_{\alpha\mu} + \gamma_1 N_\mu. \tag{5.28}$$

Снова все коэффициенты (ρ'_s, α'_s, γ'_s) имеют размерность вязкости. Соотношения Онсагера (5.26) указывают, что

$$\gamma'_2 = \gamma_2. \tag{5.29}$$

Таким образом, в общем случае уравнения нематодинамики [(5.27) и (5.28)] содержат восемь независимых коэффициентов. Однако в большинстве экспериментов приходится иметь дело с движениями, очень медленными по сравнению с звуковыми волнами. Тогда можно считать жидкость *несжимаемой*. Мы сосредоточим внимание на этом случае.

5.1.4.3. Несжимаемые нематики: представление Лесли

Если плотность жидкости постоянна, след тензора **A** равен нулю:

$$A_{\mu\mu} = \operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \tag{5.30}$$

Таким образом, слагаемые ρ_1 и ρ_2 в уравнении (5.27) исчезают. Слагаемое ρ_3 не дает вклада в источник энтропии (5.21), поскольку оно сводится к трем равным диагональным компонентам. Его можно добавить к скалярному давлению p и опустить из уравнения. Вспомним, что для несжимаемой жидкости p не дается уравнением состояния, но остается величиной неизвестной и определяется в конце вычислений условием постоянства плотности.

Для рассматриваемых приложений, поскольку исходным пунктом является уравнение для ускорений (5.2), уравнение (5.27) удобно преобразовать в равенство для полного вязкого напряжения σ'. Антисимметричная часть $\boldsymbol{\sigma}'$ подробно выражается через молекулярное поле $\mathbf{h}$ с помощью равенств (5.8) и (5.17). Поле $\mathbf{h}$ в свою очередь записано с помощью равенства (5.28). Объединяя эти результаты, придем к следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \sigma'_{\alpha\beta} = {} & \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \\ & + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} + \\ & + \alpha_2 n_\alpha N_\beta + \alpha_3 n_\beta N_\alpha, \end{aligned} \tag{5.31}$$

$$h_\mu = \gamma_1 N_\mu + \gamma_2 n_\alpha A_{\alpha\mu} \tag{5.32}$$

вместе с соотношениями

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \tag{5.33}$$

и

$$\gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5. \tag{5.34}$$

Коэффициенты α_i обычно называются *коэффициентами Лесли*. Имеется шесть коэффицинтов α, связанных одним соотношением (5.34) (впервые выведенным Пароди [5]). Таким образом, динамика несжимаемого нематика описывается *пятью независимыми коэффициентами*, каждый из которых имеет размерность вязкости. Для нескольких примеров, известных в настоящее время, эти пять коэффициентов оказываются сравнимой величины, как правило, между 10^{-2} и 10^{-1} пуаз. Значения для МББА приведены в табл. 5.1.

5.1.4.4. Другой выбор потоков и сил

В предыдущих разделах, исходя из выражения для источника энтропии (5.21), мы определили как потоки величины $A_{\alpha\beta}$ и N_α (каждая из которых является нечетной относительно обращения

Таблица 5.1

Вязкости МББА (10^{-2} пуаз)

Коэффициенты Лесли [см. (5.31), (5.34)]								Месович [см. (5.49) и (5.51)]		
					$\alpha_3+\alpha_2+\alpha_5$	$\alpha_3-\alpha_2$	$\alpha_3+\alpha_2$	$\frac{\alpha_4}{2}$	$\frac{-\alpha_2+\alpha_4+\alpha_5}{2}$	$\frac{\alpha_3+\alpha_4+\alpha_6}{2}$
α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	γ_1	γ_2	η_a	η_b	η_c
6,5±4	−77,5±1,6	−1,2±0,1	83,2±1,4	46,3±4,5	−34,4±2,2	76,3±1,7	−78,7±1,7	23,8±0,3	103,5±1,5	41,6±0,7
						155				
						110				
								42		
								25,2		
						$\gamma_1/\gamma_2=0,959\pm0,05$				
						125				
						80				
						130±5				
						86±2				

Продолжение табл. 5.1

Рассеяние света [см. (5.80)]			Ультразвук [см. (5.58)]		Капиллярные волны	Динамические переходы Фредерикса	Температура, °С	Литература
$\gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_b}$	$\gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_c}$	γ_1	$\eta_1 - \frac{\alpha_3^2}{\gamma_1}$	$\frac{\alpha_4}{2}$	$\gamma_1 + \frac{\gamma_2^2}{\gamma_1}$	$\gamma_1 + \frac{\alpha_2^2}{6\eta_c}$		
продольный изгиб	поперечный изгиб	кручение	$\tilde{\eta}_b = \tilde{\eta}_c$	$\tilde{\eta}_a$		γ *	Комнатная	[11]
							20	[12] 1)
							24	
			27	42			25	[13] 1)
			16,3	25,2	16,1		$t - t_c = 3$	[14] 1)
19±3							24	[15]
							22	[16]
21±2	126						25	[17]
						107	22	[18, 19]
							Комнатная	[20]
						110±5	23	[21] 1)
							25	[22]

1) Эти ссылки содержат данные, полученные при разных температурах.

времени), а как силы — величины $\sigma^s_{\alpha\beta}$ и h_α (каждая из которых является четной относительно обращения времени).

Однако иногда удобно произвести другой выбор переменных и взять $\sigma^s_{\alpha\beta}$ и N_α в качестве потоков, тогда как в качестве сил будут выступать $A_{\alpha\beta}$ и h_α. Этот выбор приводит к весьма компактным формулам при изучении *движений малой амплитуды* в нематических монокристаллах. Такой выбор был введен впервые Гарвардской группой [6], и ниже мы его запишем.

Ограничимся сначала задачей о движении с малой амплитудой. Первоначальный директор $\mathbf{n}_0$ направлен вдоль оси z. Искаженный директор обладает малыми компонентами $n_x(\mathbf{r})$, $n_y(\mathbf{r})$. Будем рассматривать напряжения с точностью только до первого порядка по n_x и n_y. Как уже пояснялось, компоненту $\mathbf{h}$ вдоль $\mathbf{n}$ можно выбрать произвольно. Для данной задачи мы можем предположить, что h_z тождественно исчезает, и записать источник энтропии как

$$T\dot{S} = \sigma^s_{\alpha\beta}A_{\alpha\beta} + h_xN_x + h_yN_y, \tag{5.35}$$

вводя, таким образом, явно независимые компоненты $\mathbf{h}$ и $\mathbf{n}$ (h_x, h_y и N_x, N_y). Запишем теперь систему линейных соотношений, выражающих σ^s и N через A и h. Для несжимаемой жидкости наиболее общим видом будет

$$\sigma^s_{\alpha\beta} = 2\nu_2A_{\alpha\beta} + 2(\nu_3 - \nu_2)(A_{\alpha\mu}n^0_\mu n^0_\beta + A_{\beta\mu}n^0_\mu n^0_\alpha) + \\ + 2(\nu_1 + \nu_2 - 2\nu_3)n^0_\alpha n^0_\beta n_\mu A_{\mu\rho}n_\rho - \frac{1}{2}\lambda(n^0_\alpha h_\beta + n^0_\beta h_\alpha); \tag{5.36}$$

$$N_i = h_i/\gamma_1 + \lambda A_{iz} \qquad (i = x, y). \tag{5.37}$$

Чтобы помочь читателю, в этом месте нужно сделать ряд замечаний.

Параметры ν_1, ν_2, ν_3 имеют размерность вязкости. Почему они выбраны основными параметрами в этом варианте теории, становится ясным, если мы подробно запишем компоненты σ^s:

$$\begin{aligned} \sigma^s_{xx} &= 2\nu_2A_{xx}, \\ \sigma^s_{xy} &= 2\nu_2A_{xy}, \\ \sigma^s_{xz} &= 2\nu_3A_{xz} - \frac{1}{2}\lambda h_x, \\ \sigma^s_{zz} &= 2\nu_1A_{zz}, \\ \sigma^s_{yz} &= 2\nu_3A_{yz} - \frac{1}{2}\lambda h_y. \end{aligned} \tag{5.38}$$

Параметр λ — это безразмерное число. Для системы потоков, одна группа которых нечетна относительно обращения времени (а именно A), тогда как другая ($\mathbf{h}$) четна, соотношения Онсагера

требуют, чтобы перекрестные коэффициенты были *противоположны по знаку* [10]. По этой причине в уравнении (5.36) появляется $-\lambda$, а в уравнении (5.37) $+\lambda$.

Уравнения (5.36) и (5.37) должны быть тождественны уравнениям (5.31) и (5.32) в формулировке Лесли. Сравнивая эти две системы [а также используя тождества (5.33) и (5.34)], приходим к соотношениям

$$2\nu_2 = \alpha_4,$$
$$2\nu_3 = \alpha_4 + \beta, \tag{5.39}$$

где $\beta = \alpha_6 + \alpha_3\lambda = \alpha_5 + \alpha_2\lambda$,

$$2\nu_1 = \alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6,$$
$$\lambda = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \tag{5.40}$$

Источник энтропии можно выразить через потоки A и h в виде

$$T\dot{S} = 2\nu_1 A_{zz}^2 + 4\nu_2 (A_{zx}^2 + A_{zy}^2) + 2\nu_3 (A_{xx}^2 + A_{yy}^2) + \frac{h_x^2 + h_y^2}{\gamma_1}. \tag{5.41}$$

Диссипация не содержит λ; по этой причине Гарвардская группа классифицирует параметр λ как «реактивный параметр». Из условия возрастания энтропии ($T\dot{S} > 0$) (выведенного при ограничении $A_{\alpha\alpha} \equiv \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$ для несжимаемой жидкости) вытекает, что ν_1, ν_2, ν_3 и γ_1 должны быть положительными.

Обсудим теперь соотношение, дающее *объемную силу* (на единицу объема) в нематике при наличии искажения и течения, которая определяется уравнением (5.2), а именно

$$\rho\frac{dv_\beta}{dt} = \partial_\alpha\left\{\sigma_{\alpha\beta}^{e} + \sigma_{\alpha\beta}^{s} + \frac{1}{2}(n_\beta h_\alpha - n_\alpha h_\beta)\right\}. \tag{5.42}$$

Здесь σ^e — напряжения Эриксена, представляемые [как можно видеть из (3.100)] функциями, квадратичными по отклонениям n_x, n_y. Таким образом, в приближении малой амплитуды их можно полностью опустить. Величина σ^s определяется уравнением (5.36) или (5.38). Последнее слагаемое в равенстве (5.42) представляет собой антисимметричную часть σ' и определяется из уравнений (5.8) и (5.17). В этом слагаемом с точностью до членов первого порядка по n_x, n_y можно заменить $n_\beta h_\alpha$ на $n_\beta^0 h_\alpha$ и т. д. Окончательно для объемной силы получаем

$$\rho\frac{dv_\beta}{dt} \cong \partial_\alpha\sigma_{\alpha\beta}^{s} + \frac{1}{2}(n_\beta^0\partial_\alpha h_\alpha - n_\alpha^0\partial_\alpha h_\beta). \tag{5.43}$$

Как уже указывалось в начале этой главы, тензор напряжений, приводящий к этой объемной силе, не является однозначным. Гарвардская группа использовала это обстоятельство и скоп-

струировала *симметричный* тензор напряжения $\sigma^{н}_{\alpha\beta}$, который приводит к той же самой объемной силе при условии, что $\mathbf{H} = 0$ (т. е. нет внешних объемных сил). Гарвардский тензор напряжения $\sigma^{н}$ определяется формулой

$$\sigma^{н}_{\alpha\beta} = \sigma^{s}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\{-n^0_\mu\partial_\mu\pi_{\alpha\beta} - n^0_\mu\partial_\mu\pi_{\beta\alpha} + n^0_\alpha\partial_\mu\pi_{\beta\mu} + n^0_\beta\partial_\mu\pi_{\alpha\mu}\}. \quad (5.44)$$

Соответствующая сила равна

$$\partial_\alpha\sigma^{н}_{\alpha\beta} = \partial_\alpha\sigma^{s}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\{-n^0_\mu\partial_\mu h_\beta - n^0_\mu\partial_\mu\partial_\alpha\pi_{\beta\alpha} + n^0_\alpha\partial_\alpha\partial_\mu\pi_{\beta\mu} + n^0_\beta\partial_\mu h_\mu\}, \quad (5.45)$$

где использовано уравнение для молекулярного поля $\mathbf{h}$, которое здесь (для $H = 0$) сводится к $h_\alpha = \partial_\mu\pi_{\mu\alpha}$ [1]). Второе и третье слагаемые в скобках уравнения (5.45) сокращаются, и это уравнение оказывается идентичным уравнению (5.43).

Для многих приложений, связанных с малыми искажениями монокристаллов, вычисления при использовании гарвардского тензора напряжения несколько упрощаются, особенно из-за того, что вид σ^{s} очень прост. С другой стороны, приближение ЭЛП дает более детальное выражение для внутренних моментов и т. д.

5.1.4.5. Заключение относительно уравнений и неизвестных

Суммируем теперь неизвестные и уравнения для несжимаемых нематиков.

1. *Неизвестные*:

а) поле скоростей $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$;

б) директор $\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$;

в) давление $p(\mathbf{r}, t)$.

Поскольку $\mathbf{n}$ — единичный вектор, он содержит только два независимых параметра. Таким образом, полное число неизвестных величин равно $3 + 2 + 1 = 6$.

2. *Уравнения* (для определенности используем представление ЭЛП):

а) уравнение для ускорения (5.2), где напряжения определены уравнением (3.100) для обратимой части σ^{e} и уравнением (5.31) для вязкой части;

б) уравнение (5.31), выражающее скорость изменения директора через градиенты скоростей и молекулярное поле $\mathbf{h}$. Последнее подробно выражается через директор с помощью равенства (3.89). На первый взгляд у нас есть три уравнения (5.32), поскольку они содержат компоненты вектора. Однако

---

[1]) Величина h_α определяется соотношением (3.89), где $\partial F_d/\partial n_\alpha$ — величина второго порядка по n_x, n_y и поэтому может быть опущена.

следует помнить, что молекулярное поле $\mathbf{h}(\mathbf{r}, t)$ определяется только с точностью до преобразования

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}, t) \to \mathbf{h}(\mathbf{r}, t) + \lambda(\mathbf{r}, \mathbf{t})\,\mathbf{n}(\mathbf{r}, t),$$

поскольку это преобразование оставляет момент $\mathbf{\Gamma}$ [см. (5.17)] неизменным, а единственной наблюдаемой величиной является именно $\mathbf{\Gamma}$. Вследствие этой свободы мы получаем из уравнения (5.32) только два условия;

в) условие несжимаемости [см. (5.30)].

Мы видим, что число уравнений равно $3 + 2 + 1 = 6$, т. е. в точности равно числу неизвестных. В принципе у нас имеется адекватный аппарат для изучения макроскопических движений. Однако на практике имеется много трудностей:

1) уравнения очень сложны — их следствия можно выяснить только для очень простых типов макроскопических течений или для малых отклонений от полностью ориентированного состояния;

2) описание не включает линейных (или точечных) дисклинаций. На практике линии дисклинаций могут играть значительную роль в определенных диссипативных свойствах потока. Это означает, что все гидродинамические эксперименты, предназначенные для проверки уравнений ЭЛП, имеют смысл только в случае, если дисклинации тщательно устранены из образца и из всех областей выше по течению.

5.2. Экспериментальные измерения коэффициентов Лесли

Количественных данных по гидродинамическим свойствам нематиков при контролируемых граничных условиях и в ориентирующих полях сейчас достаточно. Ниже мы рассмотрим только те методы, для которых интерпретация результатов относительно проста.

5.2.1. Ламинарный поток в сильном ориентирующем поле

В эксперименте этого типа молекулы строго ориентированы в одном направлении постоянным магнитным полем $\mathbf{H}$ [1]). Слово «строго» соответствует следующим условиям:

1. Боковые стенки, ограничивающие поток, могут давать некоторое направление преимущественного ориентирования, от-

[1]) Можно использовать также ориентирование электрическим полем $\mathbf{E}$ (если диэлектрическая анизотропия вещества положительна). Однако при этом необходимы специальные предосторожности, чтобы избежать всевозможных электрогидродинамических неустойчивостей (см. разд. 5.3).

личное от направления магнитного поля. Избежать этого можно, если диаметр потока D больше, чем длина когерентности ξ, определенная в гл. 3. При этом отклонение от направления магнитного поля из-за влияния стенок сосредоточено в тонком слое толщиной ξ вблизи стенки и, таким образом, пренебрежимо мало:

$$\xi \ll D \quad \text{или} \quad H \gg \sqrt{\left(\frac{K}{\chi_a}\right)}\frac{1}{D}. \tag{5.46}$$

2. Поток сам по себе стремится уменьшить степень ориентирования. В градиенте скоростей A, вообще говоря, существует гидродинамический момент, действующий на молекулу. Он дается уравнениями (5.17) и (5.32) и по порядку величины равен γA (на 1 см^3), где γ — некоторое среднее из γ_1 и γ_2. Он должен быть уравновешен возвращающим моментом, обусловленным магнитным полем, который равен $\chi_a H^2 \sin\theta$, где θ — угол между **n** и **H**. [Обсуждение этого вопроса проведено в гл. 3, см. (3.48).] Таким образом, $\sin\theta \sim \frac{\gamma A}{\chi_a H^2}$. Это ориентирование по существу не искажается, если $\theta \ll 1$ или

$$A \ll \frac{\chi_a H^2}{\gamma}. \tag{5.47}$$

Предположим теперь, что оба условия (5.46) и (5.47) удовлетворены, и обсудим возможные типы ламинарных потоков: в зависимости от относительной ориентации поля **H**, скорости **v** и градиента скорости мы находим три типичные геометрии для простого потока с градиентом скорости. Эти возможности показаны и перечислены на фиг. 5.1. Соответствующие вязкости измерял Месович [23—25], использовавший медленно движущуюся пластину для создания потока с градиентом скорости (фиг. 5.2). Он изучал ПАА и нашел следующие значения вязкости при 122 °С[1]):

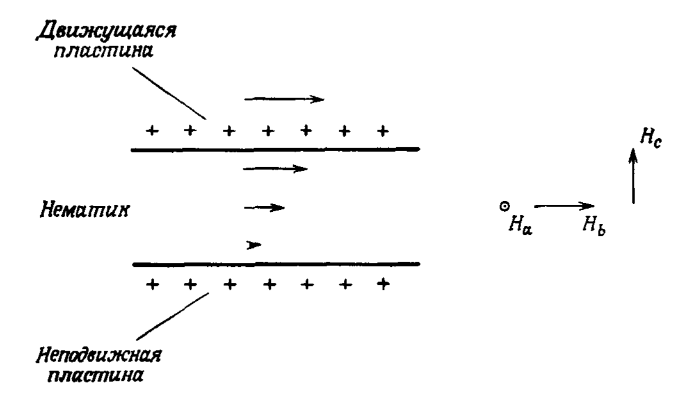
$$\eta_a = 3{,}4\cdot 10^{-2}\ \text{пуаз},$$
$$\eta_b = 2{,}4\cdot 10^{-2}\ \text{пуаз},$$
$$\eta_c = 9{,}2\cdot 10^{-2}\ \text{пуаз}.$$

Как связаны измеренные величины η_a, η_b, η_c с коэффициентами Лесли? Чтобы найти эту связь, возвратимся к соотношению (5.31), выражающему вязкое напряжение через тензор скорости сдвига $A_{\alpha\beta}$ и эффективную скорость директора $\mathbf{N} = d\mathbf{n}/dt - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n})$. В данном случае $d\mathbf{n}/dt = 0$ вдоль каждой линии потока и $\boldsymbol{\omega} = {}^1/_2 \operatorname{rot} \mathbf{v}$ просто выражается через градиент скорости.

---

[1]) Значение η_a является экстраполяцией данных, полученных при различных температурах.

Если $\mathbf{v}$ направлено по β, а градиент скорости направлен по α, мы должны вычислить вязкую силу вдоль β на единицу площади в плоскости, перпендикулярной α. При наших правилах последовательности индексов [см. (5.21)] эта сила дается компонентой



Фиг. 5.2. Принцип эксперимента Месовича.

Поле $\mathbf{H}$, ориентирующее молекулы, приложено в одном из основных направлений a, b и c. Движущаяся пластина колеблется с очень малой частотой, и вязкость находится из затухания этих колебаний.

$\sigma'_{\alpha\beta}$ тензора напряжения. Если известно $\sigma'_{\alpha\beta}$, можно найти эффективную вязкость η с помощью соотношения

$$\eta = \frac{\sigma'_{\alpha\beta}}{2A_{\alpha\beta}}. \tag{5.48}$$

Рассмотрим внимательно три случая на фиг. 5.1 и перенумеруем оси, как показано на ней (молекулы и поле $\mathbf{H}$ всегда направлены вдоль оси z). Мы тогда получаем

a)

$$\left.\begin{aligned} A_{yx} &= \frac{1}{2}\frac{\partial v}{\partial y}, \\ \sigma'_{yx} &= \alpha_4 A_{yx}, \\ \eta_a &= \frac{\sigma'_{yx}}{2A_{yx}} = \frac{1}{2}\alpha_4. \end{aligned}\right\} \tag{5.49}$$

b)

$$\left.\begin{aligned} A_{zx} &= \frac{1}{2}\frac{\partial v}{\partial x}, \\ N_x &= -\omega_y = A_{xz}, \\ \sigma'_{xz} &= \alpha_3 N_x + (\alpha_4 + \alpha_6) A_{xz}, \\ \eta_b &= \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6). \end{aligned}\right\} \tag{5.50}$$

c) 1201

$$
\left.\begin{aligned}
A_{zx} &= \frac{1}{2}\frac{\partial v}{\partial z},\\
N_x &= -\omega_y = -A_{zx},\\
\sigma_{zx} &= \alpha_2 N_x + (\alpha_4 + \alpha_5)\, A_{zx},\\
\eta_c &= \frac{1}{2}\,(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5) = \eta_b - \gamma_2.
\end{aligned}\right\} \qquad (5.51)
$$

Эти величины можно также выразить через гарвардские коэффициенты ν_1, ν_2, ν_3, γ_1, λ с помощью уравнений (5.39) и (5.40):

$$
\begin{aligned}
\eta_a &= \nu_2,\\
\eta_b &= \nu_3 + \frac{1}{4}\gamma_1 (1-\lambda)^2,\\
\eta_c &= \eta_b + \lambda\gamma_1.
\end{aligned} \qquad (5.52)
$$

Таким образом, из измерений простого потока с градиентом скорости можно найти три соотношения между пятью коэффициентами трения.

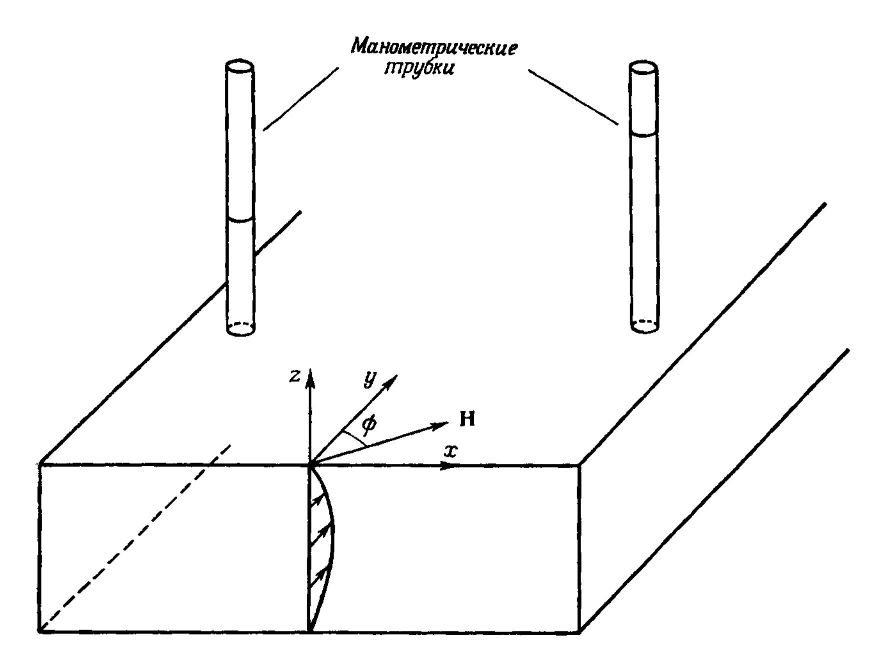
До сих пор в нашем обсуждении мы ограничивались течениями с однородным градиентом скорости. Представляет также интерес случай *пуазейлева течения*, возникающего между двумя горизонтальными пластинами при наличии горизонтального градиента давления [1]). Этот случай представлен на фиг. 5.3. Направление течения — вдоль y, нормаль к пластинам — z.

Если в одном из трех главных направлений (x, y или z) приложено сильное магнитное поле **H**, мы снова измеряем совокупность вязкостей Месовича. Но если поле *наклонно*, возникает более интересный эффект [26]. Предположим, что поле **H** (и директор **n**, направленный по **H**) лежит в плоскости (xy) под углом ϕ к линиям тока. Градиент $\partial p/\partial y$, вызывающий движение, мы приложили вдоль линий тока. Однако если мы измерим (с помощью простой манометрической техники) давление вдоль оси y, то найдем, что для поддержания течения нужно поддерживать *поперечный градиент давления* $\partial p/\partial x$. Отношение $\partial p/\partial x : \partial p/\partial y$ зависит только от ϕ и является нечетной функцией ϕ, исчезая при $\phi = 0$ и $\phi = \pi/2$. Как отметили Перанский и Гион, этот эффект является простым следствием тензора напряжения Лесли. Если, используя (5.31), мы рассчитаем вязкую силу в поле течений $v_y(z)$, то найдем

$$
F_y = (\eta_a \cos^2\phi + \eta_b \sin^2\phi)\,\frac{ds}{dz} = \eta(\phi)\,\frac{ds}{dz},
$$

$$
F_x = (\eta_b - \eta_a)\sin\phi\cos\phi\,\frac{ds}{dz},
$$

[1]) Устойчивость пуазейлева течения нематиков рассмотрена Пикиным и Чигриновым [143*].— *Прим. ред.*



Фиг. 5.3. Пуазейлево течение в сильном наклонном поле (Перанский, Гион). Молекулы стремятся отклонить поток вправо. Этот эффект уравновешивается *поперечным градиентом давления*, причем давление больше справа ($x > 0$).

где $s = dv_y/dz$ — локальное значение градиента скорости. Поперечная сила F_x не имеет аналога в изотропной жидкости. Для стационарного течения силы F_x, F_y должны быть уравновешены градиентом давления. Таким образом, мы должны иметь

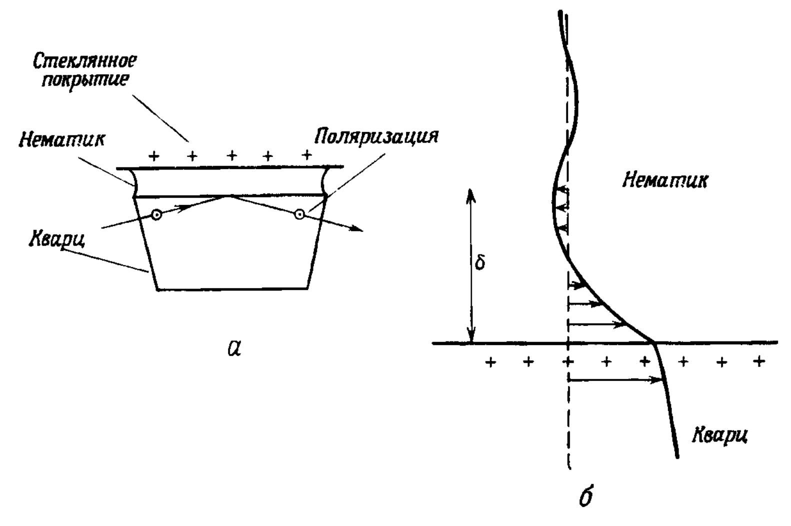
$$\frac{\partial p}{\partial x} : \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\eta_b - \eta_a}{\eta(\phi)} \sin\phi \cos\phi.$$

Экспериментальные значения этого отношения для МББА [26] хорошо согласуются со значениями η_a и η_b, найденными из измерений Гэвиллера (табл. 5.1).

5.2.2. Затухание ультразвуковой сдвиговой волны

Такие эксперименты поставили недавно для нематиков Кандо и Мартиноти [13, 27][1]. Принцип показан на фиг. 5.4. Ультразвуковая сдвиговая волна частотой ω распространялась в твердом кристалле, проникала на небольшую глубину в нематик и отражалась обратно. Измерялся коэффициент отражения. В работах [13, 27] описано косое (по практическим соображениям) падение ультразвуковой волны. Однако в последующем анализе

[1]) См. также [182*, 183*]. — *Прим. ред.*



Фиг. 5.4. Эксперименты Кандо — Мартиноти с затуханием сдвиговой волны в нематиках.

а — схема; *б* — проникновение волны в нематик. Глубина проникновения порядка микрометров.

во избежание некоторых трудностей мы ограничимся случаем нормального падения (фиг. 5.4, *б*).

Между схемой эксперимента, показанной на фиг. 5.4, *б*, и схемой Месовича (фиг. 5.2), где в жидкости двигалась осциллирующая пластина, имеется очевидное сходство. Однако существуют и некоторые принципиальные различия:

1. *Область частот*: В высокочастотном ультразвуковом эксперименте сдвиг нематика осуществляется только на очень малой толщине вблизи вибрирующего твердого тела. Для обычной жидкости вязкости η и плотности ρ эта глубина проникновения δ равна [28]

$$\delta = \left\{ \frac{\eta}{\rho\omega} \right\}^{1/2}. \tag{5.53}$$

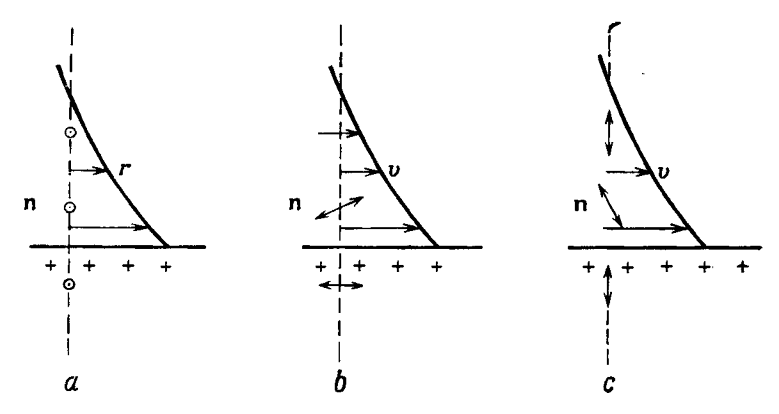
Как мы увидим, этот результат остается правильным и для нематика, причем η теперь будет определенной комбинацией коэффициентов Лесли. Как правило, при $\rho = 1$ г/см^3, $\omega/2\pi = 10$ и $\eta = 0{,}1$ пуаз получаем $\delta = 4$ мкм. С другой стороны, в экспериментах Месовича пластина колебалась очень медленно ($\omega \to 0$), толщина δ была больше размеров образца и градиент скрости был одним и тем же во всех точках нематика.

2. *Ориентирующее воздействие.* В экспериментах Месовича молекулы были ориентированы сильным магнитным полем **H**. В ультразвуковых экспериментах направление преимущественного

ориентирования определялось граничным условием на границе раздела кристалл — нематик. Три типичных случая показаны на фиг. 5.5.

Однако, как мы увидим, несмотря на ориентирующее действие стенки, ультразвуковая волна приводит, вообще говоря, к наклону оптической оси, которым нельзя пренебречь. По этой причине эффективные вязкости, вычисленные из ультразвуковых экспериментов, отличаются от вязкостей Месовича η_a, η_b, η_c.

Покажем на примере, как можно связать эффективные «ультразвуковые вязкости» $\tilde{\eta}_a$, $\tilde{\eta}_b$, $\tilde{\eta}_c$ с коэффициентами трения. Мы не



Фиг. 5.5. Три основных случая при акустических измерениях сдвиговых вязкостей. Заметим, что в случаях *b* и *c* директор **n** заметно отклоняется потоком.

будем рассматривать частный случай *a*, когда оптическая ось не наклонена, а сосредоточим наше внимание на случае *b*, который является более показательным. Обозначим через $0x$ ось, перпендикулярную границе раздела, а через $0z$ направление легкого ориентирования на стенке. Скорость потока $v(x)$ также параллельна $0z$. Директор **n** почти параллелен $0z$, но слегка наклонен в плоскости (xz) ($n_z \sim 1$, $n_x \ll 1$, $n_y = 0$). Тензор скоростей сдвига $A_{\alpha\beta}$ имеет одну отличную от нуля компоненту $A_{xz} = {}^1/_2\, \partial v/\partial x$, а вектор локального вращения $\boldsymbol{\omega}$ сводится к $\omega_y = -{}^1/_2\, \partial v/\partial x$. Нас интересует компонента σ_{xz} напряжения, которая дает силу (вдоль z) на единицу площади в плоскости (yz). Она определяется уравнением Лесли (5.31), которое можно записать как

$$\sigma_{xz} = \eta_b \frac{\partial v}{\partial x} + \alpha_3 i\omega n_x. \qquad (5.54)$$

Наклон директора вычисляется из уравнения (5.32), имеющего вид

$$\gamma_1 i\omega n_x = h_x - \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)\frac{\partial v}{\partial x}. \qquad (5.55)$$

Согласно (3.23), молекулярное поле h_x порядка $K\nabla^2 n_x \sim K n_x/\delta^2$, где δ определяется уравнением (5.53).

Таким образом,

$$h_x \sim \frac{K\rho\omega}{\eta} n_x,$$
$$\frac{h_x}{\gamma_1 \omega n_x} \sim \frac{K\rho}{\eta\gamma_1} \sim \frac{K\rho}{\eta^2}, \qquad (5.56)$$

причем мы не учитываем различий между γ_1 и средней вязкостью η. Параметр

$$\mu = \frac{K\rho}{\eta^2} \qquad (5.57)$$

есть безразмерная величина, играющая важную роль во многих задачах динамики нематиков [1]). Во всех известных случаях μ *мало.* Для типичных значений $K = 10^{-6}$ дин, $\rho = 1$ г/см^3, $\eta = 10^{-2}$ пуаз имеем $\mu = 10^{-2}$. Более высокие значения η сделают μ еще меньше. Оценка по порядку величины с помощью уравнения (5.56) показывает, что h_x в уравнении (5.55) можно опустить. Вводя в (5.54) полученное выражение для $i\omega n_x$, мы находим $\sigma_{xz} = \tilde{\eta}_b\,(\partial v/\partial x)$, где эффективная вязкость η_b дается соотношением

$$\tilde{\eta}_b = \eta_b - \alpha_3 \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2\gamma_1}. \qquad (5.58)$$

Основной смысл этого расчета, основанного на приближении Лесли, состоит в том, чтобы показать подробно, что оптическая ось здесь наклоняется ($n_x \neq 0$). С другой стороны, если интересоваться только окончательным результатом (5.58), можно получить его короче с помощью гарвардской формулировки. Используя уравнение (5.38), получаем

$$\sigma^{s}_{xz} = 2\nu_3 A_{xz} - \frac{\lambda}{2} h_x.$$

Как показано выше, величиной h_x можно пренебречь. Разница между полным гарвардским тензором σ^{H} [см. (5.44)] и σ^{s} также порядка h и может быть опущена. Таким образом,

$$\tilde{\eta}_b = \nu_3, \qquad (5.58')$$

что по существу совпадает с (5.58), но проще в записи. Повторяя это рассуждение для трех случаев a, b, c, получаем

$$\tilde{\eta}_a = \eta_a = \nu_2,$$
$$\tilde{\eta}_b = \eta_c = \nu_3. \qquad (5.59)$$

---

[1]) Параметр μ можно считать отношением двух коэффициентов диффузии: $\mu = D_n/D_v$, где D_v описывает диффузию завихренности, хорошо известную в изотропной жидкости $D_v = \eta/\rho$. Другой коэффициент диффузии D_n описывает диффузию ориентации и определяется соотношением $D_n = K/\eta$. Эта формула для D_n будет выведена позднее; см. (5.70)—(5.72).

На равенство $\tilde{\eta}_b$ и $\tilde{\eta}_c$ впервые обратил внимание Рапини при внимательном критическом исследовании уравнений, подобных (5.58) в формулировке Лесли, которые получили Кандо и Мартиноти [13] [1]). В гарвардской формулировке это равенство очевидно (как впервые отметил Мартин): ясно, что для ультразвуковой задачи эта формулировка более удобна, поскольку переменными являются **A** и **h** и величиной h можно пренебречь. С другой стороны, в задаче Месовича более удобно использовать переменные Лесли **A** и $\dot{\mathbf{n}}$, поскольку **n** фиксируется магнитным полем.

Наконец, можно показать, что в отношении всех соответствующих механических параметров (акустических импедансов, коэффициентов отражения и т. д.) нематик будет вести себя в точности, как обычная жидкость с вязкостью $\tilde{\eta}_a$ (или $\tilde{\eta}_b$, или $\tilde{\eta}_c$ в зависимости от геометрических условий). Внимательный читатель найдет этот простой результат несколько удивительным — он возразит, что наклон $n_x(x)$, найденный из уравнения (5.55) при $h_x \simeq 0$, не удовлетворяет точным граничным условиям сильного сцепления [$n_x(0) = 0$]. Однако этот дефект не очень серьезен, если μ, определенное уравнением (5.57), мало. Можно показать, что вблизи поверхности кристалла возникает тонкий слой (толщиной порядка $\mu^{1/2}\delta$), где h_x не является пренебрежимо малым и где n_x точно подгоняется к граничным условиям. Но этот слой настолько тонок, что играет пренебрежимо малую роль.

Измерение интенсивности волны, отраженной от поверхности раздела между кварцем и МББА, было предпринято Кандо и Мартиноти [13, 27] для случаев a и b. Можно надеяться, что случай c также окажется доступным и что равенство Рапини $\tilde{\eta}_b = \tilde{\eta}_c$ можно будет сравнить с экспериментальным результатом [2]).

На первый взгляд можно также попытаться повторить ультразвуковые эксперименты в сильном магнитном поле **H**, параллельном оси легкого ориентирования на стенках. Тогда наклон оптической оси будет пренебрежимо малым и эффективные вязкости будут совпадать с системой Месовича η_a, η_b, η_c. Однако на практике это трудно достижимо. Чтобы понять, почему это так, рассмотрим случай b и оценим магнитный вклад в уравнение (5.55). В пределе малых μ мы теперь имеем

$$\left(i\omega + \frac{\chi_a H^2}{\gamma_1}\right) n_x = -\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2\gamma_1}\frac{\partial v}{\partial x}.$$

---

[1]) Специалисты по классической механике (Эриксен, Трусделл и др.) считают, что соотношения Онсагера в гидродинамике следует использовать с особой осторожностью. Равенство Рапини, выполнение которого требует справедливости этих соотношений, представляет возможность для прямой экспериментальной проверки этого вопроса.

[2]) Экспериментальную проверку равенства Рапини см. в [184*]. — *Прим. ред.*

Чтобы значительно уменьшить n_x, нужно, чтобы $\chi_a H^2/\gamma_1 > \omega$ или $H > \sqrt{\frac{\gamma_1\omega}{\chi_a}}$. Полагая $\gamma_1 = 0{,}1$ пуаз, $^1/_2\ \omega/\pi = 10^7$ и $\chi_a = 10^{-7}$ ед. СГС, находим, что это должно соответствовать полям порядка 10^8 Гс!

Другой метод генерации сдвиговых волн в нематиках основан на возбуждении *капиллярных* волн, распространяющихся по границе нематик — воздух. Эти волны можно генерировать механическим способом. На практике удобно наблюдать *спонтанные* тепловые флуктуации поверхности с помощью неупругого рассеяния света [14].

На первый взгляд можно ожидать два типа новых эффектов, связанных с этими волнами в нематике:

1) Когда на поверхности возникает волна (с определенным волновым вектором **q**), искажается и расположение молекул под ней (на глубину порядка q^{-1}). Тогда эффективное поверхностное натяжение $\tilde{A}$ может измениться. Действительно, качественно мы имеем

$$\tilde{A} - A = Kq^2\frac{1}{q} = Kq,$$

где A — естественное поверхностное напряжение, а K — упругая постоянная Франка. Относительное изменение $(\tilde{A} - A)/A$ тогда очень мало (порядка qa) для длинных волн (больше 10 мкм), представляющих интерес, и эффект пренебрежимо мал.

2) Затухание капиллярных волн зависит от коэффициентов Лесли; в частности для тангенциальных (или конических) граничных условий на поверхности раздела затухание зависит от угла между направлением распространения волны **q** и осью нематика **n**.

Эти коэффициенты трения весьма тщательно исследовала на МББА группа Кастлера [14]. Они дают определенную комбинацию коэффициентов Лесли (см. табл. 5.1).

5.2.3. Ламинарный поток в отсутствие внешних полей

Для обычной изотропной жидкости наиболее прямым способом измерения вязкости является изучение ламинарного потока в капилляре или между вращающимися цилиндрами (течение Куэтта). В нематиках такого типа измерения также проводились, в основном ими занимались Портер, Джонсон [29—31] и др. [1]). Однако, как уже упоминалось во введении к этой главе, интерпре-

---

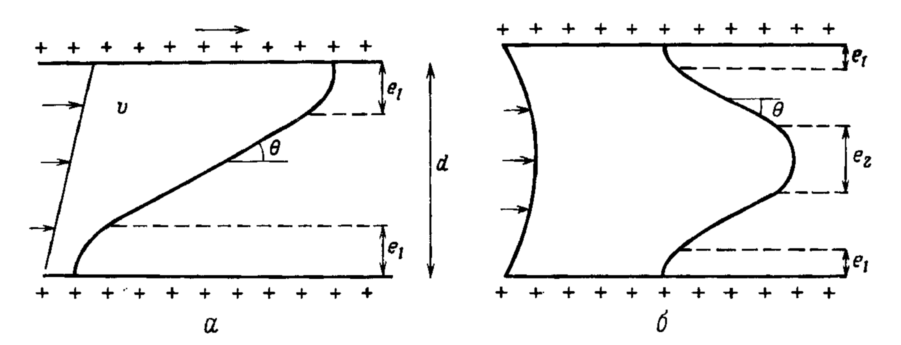
[1]) Влияние магнитного поля на течение нематика при наличии вращательного сдвигового течения исследовали Вальтерман и Фишер [144*]. — *Прим. ред.*

тация этих ранних экспериментов является делом деликатным по следующим причинам:

1) граничные условия на стенке не контролировались;

2) неясной являлась роль возможных дисклинаций.

Недавно более точные эксперименты для простого потока с градиентом скорости между двумя параллельными пластинами с гомеотропными граничными условиями на обеих пластинах



Фиг. 5.6. Искажения, вносимые в слой нематика ламинарным потоком.

На обеих стенках предполагается сильное нормальное сцепление; $|\lambda| > 1$. *а* — поток с простым сдвигом: при достаточно больших градиентах молекулы нематика стремятся установиться под определенным углом θ к линиям потока везде, кроме двух пограничных слоев толщиной $e_1 \simeq (K/\eta_s)^{1/2}$; *б* — пуазейлево течение: здесь имеются две области с ориентировкой под углом θ, разделенные «слоем подстройки» толщиной $e_2 = d^{1/3}e_1^{2/3}$. Различие между e_1 и e_2 обусловлено тем обстоятельством, что локальный градиент $\partial v/\partial z$ в центральной области мал.

провели Фишер и Валь [16, 32] [1]). В этих экспериментах измерялись не механические свойства, а оптическими методами измерялись изменения степени упорядочения молекул, вызванные потоком. Эти изменения критично зависят от параметра $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$:

1) Если $|\lambda| > 1$, то имеется некоторый критический угол θ между **n** и **v** (определяемый формулой $\cos 2\theta = 1/\lambda$), для которого гидродинамический момент **Г** [определенный уравнениями (5.17) и (5.32)] равен нулю. Тогда вдали от стенок молекулы стремятся установиться точно под этим углом. Вблизи стенок, поскольку молекулы должны удовлетворять заданным граничным условиям, их ориентация постепенно меняется. Это происходит в некотором «переходном слое» толщиной $e \sim \sqrt{K/\eta s}$, где K — упругая постоянная, η — средняя вязкость, а s — градиент скорости. Этот случай показан на фиг. 5.6, *а* для простого потока с градиентом скорости. Несколько более сложный случай ламинарного потока между фиксированными стенками показан на фиг. 5.6, *б*.

---

[1]) См. также [46, 135].

2) Если $|\lambda| < 1$, гидродинамический момент Γ отличен от нуля для всех ориентаций молекул [1]). Это означает, что структура нематика сильно деформируется. Для простейшего случая потока с градиентом между двумя пластинами директор, если следить за ним, двигаясь от одной пластины к другой, вращается, делая много оборотов. Однако этот особый режим, связанный с трехмерной деформацией, часто бывает нестабильным.

В большинстве нематиков $|\lambda|$ немного больше единицы. В толстых образцах нематика молекулы имеют тенденцию выстраиваться вдоль направления потока (θ близко к нулю). Например, в МББА при 22 °С Валь и Фишер нашли [16, 32]

$$\theta = 8^\circ, \qquad |\lambda| = +1{,}04.$$

Если $\theta \sim 0$, мы автоматически приходим к случаю b на фиг. 5.1. Если λ близко к единице, нужно ожидать, что измерения объемной вязкости в широких капиллярах дадут в качестве эффективной вязкости η_b, что действительно подтверждается в ряде случаев.

Детальные теоретические вычисления искажений, вызванных течением, рассматриваются в работах [33—35] [2]). Что касается механических свойств, то наиболее важным следствием этих искажений является то, что измеряемая вязкость $\eta_{\text{изм}}$ становится *функцией градиента скорости* s. Эриксен [36] с помощью чисто размерностных соотношений показал, что

$$\frac{\eta_{\text{изм}}(s)}{\eta_{\text{изм}}(0)} = f\left(\frac{e_1}{d}\right) = f\left[\left(\frac{K}{\gamma_1 s}\right)^{1/2}\frac{1}{d}\right].$$

В этой формуле e_1 — толщина граничного слоя, определенная, например, на фиг. 5,6, *а*, а d — диаметр потока. Функция f безразмерна и зависит только от следующих факторов:

1) соотношения между различными коэффициентам Лесли, такими, как λ;

2) конкретного исследуемого ламинарного потока [3]).

Закон Эриксена справедлив для всех (свободных от дисклинаций) ламинарных потоков при граничных условиях с сильным сцеплением на поверхности и очень хорошо согласуется с имеющимися данными [37]. Чтобы понять важность этого закона, полезно сравнить его с законом подобия, справедливым для разбавленных растворов полимеров:

$$\frac{\eta(s)}{\eta(0)} = f(s\tau),$$

---

[1]) Исключение составляет случай, представленный на фиг. 5.1, *а*, где гидродинамический момент равен нулю вследствие симметрии.

[2]) См. также [145*]. — *Прим. ред.*

[3]) На фиг. 5.6, *б* имеются две характеристические длины e_1 и e_2. Однако их отношение зависит только от e_1/d, и закон подобия не нарушается.

где τ — время релаксации макромолекулы, не зависящее от размера потока d.

Наконец, следует подчеркнуть, что все приведенные обсуждения были ограничены *устойчивыми потоками*. В действительности в ламинарной области (т. е. при низких числах Рейнольдса) иногда возникает заметная неустойчивость вследствие взаимодействия между ориентацией и течением. Например, простой поток с градиентом скорости в случае *а* на фиг. 5.2 становится неустойчивым при превышении некоторого определенного критического значения градиента скорости [38—40] [1]).

5.2.4. Меняющиеся внешние поля

Можно вызвать движение в нематической жидкости соответствующим внешним полем, зависящим от времени. В движение могут быть вовлечены директор (вращение оптической оси), или центры тяжести молекул (гидродинамический поток), или и то и другое. Поля могут быть электрическими или магнитными. Однако в большинстве встречающихся на практике случаев взаимодействие между нематиком и электрическим полем включает весьма специфические процессы переноса заряда. По этой причине все электрические эффекты позже будут отдельно обсуждаться в этой главе (см. разд. 5.3). Сейчас мы ограничимся относительно простым случаем магнитного поля $\mathbf{H}(t)$. Мы также предположим, что $\mathbf{H}$ однородно в пространстве. Эти ограничения справедливы для многих возможных экспериментов, представляющих интерес либо для измерения определенных коэффициентов Лесли, либо для исследования некоторых замечательных магнитооптических эффектов. Здесь мы кратко обсудим несколько типичных примеров.

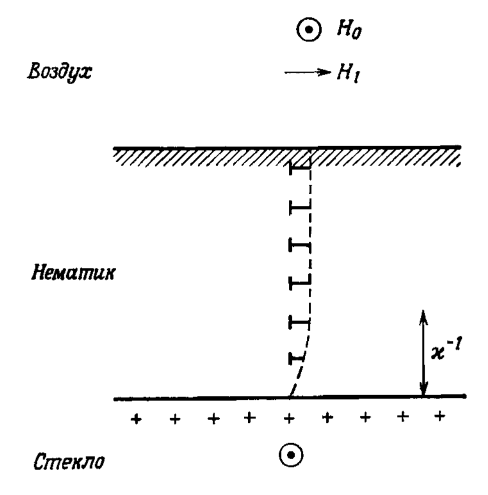
5.2.4.1. Осциллирующие поля

Рассмотрим, например, слой нематика с одной свободной поверхностью, показанный на фиг. 5.7. На дне слоя молекулы сильно связаны с полированной стеклянной поверхностью (и направлены по x). Кроме того, в том же направлении может быть приложено статическое поле $\mathbf{H}_0$. На свободной поверхности граничные условия предполагаются тангенциальными.

Приложим к этой системе небольшое переменное магнитное поле $\mathbf{H}_1$ с угловой частотой ω вдоль оси y (т. е. в плоскости слоя, но перпендикулярно $\mathbf{H}_0$). Предполагается, что конфигурация мо-

---

[1]) Пикин [146*] показал, что течение Куэтта устойчиво при любых числах Рейнольдса, если $\alpha_3 < 0$. При $\alpha_3 > 0$ течение устойчиво только ниже некоторого критического числа Рейнольдса. См. также вычисление критического градиента скорости и экспериментальное его исследование в работе [147*, 185*].— *Прим. ред.*



Фиг. 5.7. Капля нематика (с тангенциальными граничными условиями) в сильном статическом поле H_0 (перпендикулярном плоскости рисунка) и малом осциллирующем поле H_1.

Мы используем графическое обозначение Фриделя — Клемана, чтобы показать наклоненные молекулы: каждый «гвоздь» представляет молекулу, наклоненную к плоскости рисунка, причем острие гвоздя направлено к наблюдателю.

лекул будет слегка закрученной. Во всех точках директор будет по-прежнему в плоскости (xy), но составит малый угол $\phi(z, t)$ с невозмущенным направлением (x). Для определения искажения ϕ имеются по крайней мере два метода:

1. *Магнитное детектирование* [1]). Плотность намагниченности в жидком кристалле дается уравнением (3.45):

$$\mathbf{M} = \chi_\perp \mathbf{H} + \chi_a (\mathbf{H}\cdot\mathbf{n})\,\mathbf{n},$$

где $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$. Нужная нам поперечная компонента (модулированная на частоте ω) есть

$$M_y = \chi_\perp \mathbf{H}_1 + \chi_a \mathbf{H}_0 \phi. \qquad (5.60)$$

Два слагаемых в этом уравнении можно отличать по их частотной зависимости, поскольку, как мы видим, слагаемое, содержащее ϕ, исчезает на высоких частотах. Таким образом, окончательно можно измерить среднее значение ϕ по объему образца. Поскольку M_y представляет собой малый (диамагнитный) сигнал, он может быть измерен только в относительно больших образцах.

2. *Оптическое детектирование*. Плоская волна, распространяющаяся вертикально вверх, входит в слой нематика снизу. На-

[1]) В частном сообщении этот метод впервые описал д-р Д. Джонсон (Кентский университет).

чальная поляризация направлена вдоль оси $0x$. На расстоянии порядка λ (длины волны видимого света) изменения угла кручения ϕ малы. Таким образом, внутри слоя нематика поляризация световой волны следует адиабатически за направлением оптической оси. Когда волна выходит на свободную поверхность, ее плоскость поляризации повернута на угол $\phi(z_s)$ (z_s — уровень свободной поверхности). Таким образом, в этом методе измеряется молекулярное вращение на свободной поверхности.

С теоретической точки зрения эта ситуация осциллирующего кручения особенно проста. Можно показать с помощью уравнений Лесли (5.31) и (5.32), что здесь гидродинамический поток отсутствует ($v \equiv 0$). Тогда уравнение моментов, выведенное из уравнений (5.17) и (5.32), дает

$$\Gamma_z = \gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \chi_a H_0 (H_1 - H_0 \phi). \tag{5.61}$$

В уравнении (5.61) оставлены только слагаемые первого порядка по H_1 или ϕ. Граничные условия, которые должны быть наложены на ϕ, таковы:

$$\begin{aligned} \phi &= 0 \quad \text{на границе раздела нематик — стекло,} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0 \quad \text{на свободной поверхности} \end{aligned} \tag{5.62}$$

(последнее условие — это условие нулевого момента на поверхности). Заменяя $\partial/\partial t$ на $i\omega$ в уравнении (5.61) и решая его, находим

$$\phi = \frac{H_1}{H_0} \frac{1}{1 + i\omega\theta} \left\{ 1 - \frac{\operatorname{ch}(\varkappa z)}{\operatorname{ch}(\varkappa d)} \right\}. \tag{5.63}$$

В уравнении (5.63) θ — характерное время, определенное соотношением

$$\theta = \frac{\gamma_1}{\chi_a H_0^2}. \tag{5.64}$$

Для типичных значений $\gamma_1 = 10^{-1}$ пуаз, $\chi_a = 10^{-7}$ и $H = 10^4$ Гс имеем $\theta \sim 10^{-2}$ с. Начало оси ординат z в уравнении (5.63) взято на свободной поверхности, d — толщина слоя нематика, а $\varkappa^{-1}$ — (комплексная) длина, определенная соотношением

$$\varkappa^2 = \frac{\chi_a H_0^2 + i\omega\gamma_1}{K_2} = \frac{1}{\xi_2^2} (1 + i\omega\theta), \tag{5.65}$$

ξ_2 — магнитная длина когерентности. На практике интересны частоты $\omega \sim 1/\theta$, и, таким образом, $\varkappa^{-1}$ сравнимо с ξ.

Для $\varkappa d > 1$ уравнение (5.63) дает для функции отклика ϕ следующее выражение:

$$\phi_{\text{объем}} = \frac{H_1}{H_0} \frac{1}{1 + i\omega\theta}, \tag{5.66}$$

за исключением тонкого слоя толщиной $\varkappa^{-1}$ вблизи стенки, с которой имеет место сцепление. Используя уравнение (5.66) и измеряя амплитуду и фазу ϕ при различных частотах ω, можно определить θ. Наконец, если анизотропия восприимчивости χ_a известна, можно вычислить константу трения γ_1 с помощью уравнения (5.64).

Аналогичное рассмотрение можно провести для более сложного случая. Если имеются большие образцы, помещенные в статическое поле H_0 и поперечное осциллирующее поле H_1, можно измерить в объеме угол наклона оптической оси, который определяется уравнением (5.66). Снова здесь отсутствует гидродинамический поток, за исключением, возможно, тонкого слоя вблизи внешней поверхности образца, по следующей общей причине: в области, где поле $\mathbf{H}$ и намагниченность $\mathbf{M}$ однородны в пространстве, нет объемной магнитной силы, стремящейся вызвать поток. Таким образом, силы, действующие на нематик, существуют только вблизи поверхности образца. Но при конечных частотах ω такие силы вызовут поток только в тонком слое под поверхностью [см. (5.53)].

5.2.4.2. Вращающиеся поля

Первые эксперименты с моментами, воздействующими на образец нематика со стороны большого вращающегося магнитного поля, были выполнены Цветковым [41, 42] [1]. Впоследствии, однако, стало ясно, что в таких экспериментах очень сложным может быть воздействие стенок измерительной ячейки. Проиллюстрируем это, возвращаясь к слою нематика на фиг. 5.6, на одной поверхности которого молекулы сцеплены со стенкой, а на другой — свободны. Вместо поля $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ приложим теперь вращающееся поле в плоскости слоя [2]:

$$H_x = H\cos\omega t,$$
$$H_y = H\sin\omega t.$$

Если частота ω низкая [$\omega\theta \ll 1$, где θ по-прежнему определяется уравнением (5.64)] и если толщина слоя d много больше магнитной когерентной длины ξ, то молекулы в объеме образца будут вращаться фактически в фазе с H. Однако это не может привести к стационарному режиму. Поскольку молекулы связаны со стеклянной поверхностью, режим будет фактически соответствовать кручению между двумя поверхностями, которое должно нарастать линейно со временем.

---

[1]) См. также [136].

[2]) Иногда удобнее вращать образец в неподвижном поле. Оба случая эквивалентны.

В нематике должен возникнуть процесс релаксации этого кручения. Он может осуществиться различными способами. Мы опишем два из них:

1. Релаксация кручения с помощью *петель дисклинаций*. Это, вероятно, наиболее обычная процедура. Петля отделяет область с низким кручением от области с более высоким кручением и расширяется.

Как рождается петля? Как было выяснено в гл. 4, зарождение петли в объеме затруднено. На практике наблюдается зарождение петель на «источниках» (частицах пыли или на некоторых дефектах стеклянной поверхности). Затем петля растет и отходит от источника.

2. Релаксация кручения путем *эмиссии 180°-ных стенок*. Эти стенки испускаются стеклянной поверхностью и движутся по направлению к свободной поверхности [1]). Этот процесс наблюдался в плоских образцах, где петли дисклинации не могли легко зарождаться [22, 43].

Эти два примера заставляют думать, что на диссипацию, измеренную в экспериментах Цветкова [41, 42], могли влиять зарождение, миграция и аннигиляция ориентационных дефектов в структуре нематика — линий или стенок [2]). Эксперимент, таким образом, имеет смысл, только если условия сцепления нематика с поверхностями и появляющиеся типы дефектов хорошо контролируются.

Однако в *объеме* образца на низких частотах поверхностные дефекты, как показано экспериментально, не очень существенны: это, вероятно, означает, что доминирует процесс (1) и что часть объема образца, где ориентация искажена линиями, мала.

В этом режиме оптическая ось вращается и следует за полем **H** с определенным запаздыванием по фазе ϕ. Значение ϕ таково, что момент трения и магнитный момент $^1/_2\,\chi_a H^2 \sin 2\phi$ уравновешиваются. Можно показать, что гидродинамический поток отсутствует ($v \equiv 0$) и, таким образом, момент трения сводится к $\gamma_1\omega$. Уравнение

$$\gamma_1\omega = {}^1/_2\chi_a H^2 \sin 2\phi$$

имеет решение ϕ при условии, что $\omega\theta < \frac{1}{2}$ [3]). Измеряя механический момент, действующий на образец, и зная ω, можно вычислить γ_1

---

[1]) Если вместо образца толщиной d с одной свободной поверхностью имеется образец толщиной $2d$ между двумя полированными стеклянными поверхностями, то процесс будет очень похожим. Обеими стеклянными поверхностями будут испускаться стенки (с противоположным кручением), которые затем будут мигрировать к центру и там аннигилировать парами.

[2]) Условия возникновения неустойчивостей во вращающемся магнитном поле рассмотрел Кац [148*]. — *Прим. ред.*

[3]) Цветков [42, 149*] использовал вращающееся магнитное поле для определения диамагнитной анизотропии нематиков.— *Прим. ред.*

Этот метод Цветкова недавно был возрожден [44—47]. Другой подход использовали Лакхерст и др. [48]. Они измеряли угол ϕ с помощью ЭСР.

Наконец, нам следовало бы обсудить случай высоких частот $\left(\omega\theta > \frac{1}{2}\right)$. Если снова пренебречь всеми поверхностными эффектами, можно найти теоретически, что директор по-прежнему должен вращаться, хотя и не с постоянной скоростью. Средняя скорость вращения $\bar{\omega}$ теперь меньше, чем ω. Однако в этом случае труднее получить воспроизводимые результаты. Здесь, вероятно, более важна роль поверхностей.

Опыт с вращающимися полями, но при *контролируемых* граничных условиях провели недавно Брошар, Леже и Мейер [49]. Здесь образец был приготовлен в гомеотропной текстуре между двумя плоскими пластинами, а поле вращалось в плоскости пластин. При такой конкретной постановке опыта можно достичь стационарного состояния *без* зарождения каких-либо дефектов. Молекулярные искажения прослеживаются оптическим способом. В зависимости от величины поля $\mathbf{H}$ и частоты вращения ω найдены три различные области:

1) гомеотропная;

2) синхронная — здесь молекулы наклонены к полю (имеется запаздывание по фазе); вся картина вращается с *той же* частотой, что и поле;

3) асинхронная — здесь запаздывание по фазе меняется со временем, и картина вращается со средней скоростью, меньшей, чем ω.

Этот эксперимент дает гораздо больше информации, чем первоначальные опыты Цветкова. Для него нужно совсем небольшое количество нематика. Интересно также наблюдать дефекты, которые могут рождаться случайно в системе, в частности вблизи границы между синхронной и асинхронной областями. Наконец, замечательны флуктуации ориентации для полей чуть ниже предела гомеотропной области. Таким образом, в будущем этот метод может оказаться очень интересным.

5.2.4.3. Пульсирующие поля

Измерения характеристик физических систем с использованием пульсирующих или осциллирующих полей обычно эквивалентны по содержанию при условии, что реакция изучаемой физической системы на приложенное поле является линейной. С другой стороны, эти два подхода становятся неэквивалентными, если реакция является сильно нелинейной. Для жидких кристаллов это будет наблюдаться в окрестности фазового перехода, индуцируемого

полем. Типичным случаем для нематика является переход Фредерикса между двумя ориентирующими стеклянными пластинами (см. гл. 3). Для каждой из трех типичных «геометрий Фредерикса», обозначенных как случаи *1—3* на фиг. 3.13, имеется четко определенное критическое поле H_c.

Существуют два простых способа проведения экспериментов: 1) быстро поднять поле от нуля до определенного значения H_0 (большего, чем H_c) и изучать последующие искажения нематика; 2) уменьшить поле от H_0 до нуля, исходя из равновесного искажения в поле H_0, и следить за его релаксацией к первоначальному состоянию.

Следить за мгновенным искажением нематика можно оптическими методами или изучая различные типы явлений переноса. Например, отметим измерения теплопроводности как метод исследования статических искажений. Оказывается, что эти измерения могут служить адекватным способом исследования динамики перехода Фредерикса по следующим соображениям: тепловая инерция термопары может быть сделана очень малой, если использовать напыленные металлические пленки, в то время как внутренние временные задержки, связанные с распространением тепла в пленках нематика, будут порядка $d^2/\pi^2 D_t$, где d — толщина, а D_t — температуропроводность (отношение теплопроводности к удельной теплоемкости). С другой стороны, как мы увидим, постоянная времени, связанная с исследуемыми ориентационными эффектами, порядка $d^2\eta/\pi^2 K$, где η — средняя вязкость, а K — упругая постоянная Франка. Температуропроводность D_t оказывается по крайней мере в 10 раз больше, чем коэффициент ориентационной диффузии K/η. Таким образом, тепловая инерция пренебрежимо мала. Динамические эксперименты такого типа были проведены недавно Гионом и Перанским и теоретически разработаны Брошаром [50].

Чтобы пояснить основные динамические черты явления, ограничимся переходом Фредерикса типа *2*, т. е. деформацией чистого кручения (фиг. 3.13). Этот случай на самом деле не удобен для измерения переноса поперек слоя, но удобен с педагогической точки зрения, поскольку, как уже упоминалось, здесь отсутствует гидродинамический поток: молекулы вращаются без какого-либо поступательного движения, и это значительно упрощает анализ, основанный на уравнениях Лесли. Мы предположим также, что максимальное поле H_0 только немного больше критического поля H_c. Тогда, как пояснялось на фиг. 3.14, угол наклона ϕ молекул мал, и его значение в состоянии равновесия $\phi_0(z)$ с хорошей точностью дается простой синусоидальной волной:

$$\phi_0(z) = a_0 \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \qquad (5.67)$$

(стеклянные поверхности расположены при $z = 0$ и $z = d$). Амплитуду a_0 можно найти с помощью вариационного расчета:

$$a \simeq 2 \left\{ \frac{H_0 - H_c}{H_c} \right\}^{1/2}. \qquad (5.68)$$

Динамическое уравнение для $\phi(z, t)$, полученное из уравнений (5.17) и (5.32) при $v \equiv 0$, имеет вид

$$\Gamma_z = \gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \chi_a H^2 \sin\phi \cos\phi \qquad (5.69)$$

[вместе с граничным условием $\phi(0) = \phi(d) = 0$].

Рассмотрим вначале случай, когда H резко *падает* от H_0 до нуля в момент времени $t = 0$. Уравнение (5.69) тогда сводится к

$$\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}, \qquad (5.70)$$

и его решение, совпадающее с $\phi_0(z)$ при $t = 0$, имеет вид

$$\phi(z, t) = \phi_0(z)\, e^{-t/\theta}, \qquad (5.71)$$

а время релаксации

$$\theta = \frac{\gamma_1 d^2}{\pi^2 K_2}. \qquad (5.72)$$

При $d = 10$ мкм, $\gamma_1 = 10^{-1}$ пуаз, $K_2 = 10^{-6}$ дин получаем $\theta = 10^{-2}$ с. Уравнение (5.72) — типичное для процесса релаксации в нематике в нулевом поле и очень важное для многих технических приложений нематиков уравнение.

Обратимся теперь к случаю, когда H резко *возрастает* от нуля до H_0 в момент $t = 0$. Поскольку даже в конечном состоянии, описываемом уравнением (5.67), ϕ будет малым, мы можем разложить динамическое уравнение (5.69) в ряд по степеням ϕ. Однако, чтобы получить правильное условие равновесия при больших значениях времени, мы должны включить нелинейные слагаемые вплоть до членов порядка ϕ^3. Это дает

$$\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \chi_a H_0^2 \phi \left(1 - \frac{2}{3}\phi^2\right) + \ldots \qquad (5.73)$$

В первом приближении $\phi(z, t)$ всегда будет простой синусоидальной волной по z:

$$\phi(z, t) = a_0 u(t) \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right), \qquad (5.74)$$

где $u(0)$ и $u(\infty) = 1$. Умножая обе части уравнения (5.73) на $\sin(\pi z/d)$ и интегрируя по толщине d, получаем

$$\theta' \frac{du}{dt} = u - u^3, \qquad (5.75)$$

где

$$\theta' \simeq \frac{H_c}{2(H_0 - H_c)} \; (\gg \theta).$$

Уравнение (5.75) легко интегрируется и дает

$$u(t) = m(t)\,\{1 + m^2(t)\}^{-1/2},\qquad m(t) = \text{const} \times \exp(t/\theta'). \tag{5.76}$$

Уравнение (5.76) описывает первоначальный экспоненциальный рост малой флуктуации (режим $m \ll 1$) с последующим насыщением (режим $m \gg 1$, $u \to 1 - \frac{1}{2} m^{-2}$). Постоянная времени для каждого из этих этапов порядка θ'. В целом мы видим, что эти исследования динамического кручения дают способ измерения постоянной трения γ_1. Для других типов перехода Фредерикса (случаи *1* и *3*, фиг. 3.13) ситуация сложнее, но она и более интересна. Сюда входят различные комбинации коэффициентов Лесли, и они могут быть измерены. Более подробное экспериментальное и теоретическое обсуждение см. в работе [50].

5.2.5. Неупругое рассеяние света

Мы видели в разд. 3.4, что в монокристалле нематика длинноволновые флуктуации оптической оси приводят к сильному рассеянию света. Нужно учитывать, что эти флуктуации не статические. В самом деле, их динамический характер уже в ранних экспериментах по «эффекту мерцания» обнаружили Фридель, Гранжан и Моген [51]. Если в некоторой области пространства директор $\mathbf{n}$ отличается по направлению от средней ориентации $\mathbf{n}_0$, флуктуация $\delta\mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}_0$ будет релаксировать к нулю за определенный промежуток времени. Для длинноволновых флуктуаций этот процесс релаксации можно описать с помощью макроскопических уравнений нематодинамики. Эти зависящие от времени флуктуации $\mathbf{n}$ можно исследовать экспериментально, воспользовавшись тем, что они приводят к частотной модуляции рассеянного света. Соответствующее уширение по частоте невелико (порядка килогерц), но измеримо при современных лазерных источниках и технике оптического гетеродинирования [52]. Исследования такого типа были детально проведены на ПАА группой в Орсе [53, 54]. Как мы увидим, эти эксперименты дают довольно подробную информацию о коэффициентах Лесли.

Амплитуда рассеяния для данного волнового вектора рассеяния $\mathbf{q}$ определяется двумя независимыми компонентами Фурье $n_1(\mathbf{q})$ и $n_2(\mathbf{q})$ флуктуации $\delta\mathbf{n}$. Эти компоненты были определены и изучены со статической точки зрения в гл. 3 (см., в частности, фиг. 3.20). Для произвольного $\mathbf{q}$ компонента n_1 описывает сме-

шанную деформацию, состоящую из поперечного и продольного изгибов, а n_2 включает продольный изгиб и кручение. Каждую компоненту можно изучать отдельно, выбирая соответствующую поляризацию в экспериментах по рассеянию света. Если такое разделение произведено, то получают следующие основные экспериментальные результаты:

1. Для каждой моды спектр мощности (или распределение частот) имеет вид *одной лоренцевой кривой* с центром на частоте падающего пучка. Это означает, что поведение флуктуаций чисто вязкостное (без колебаний).

2. Если q имеет фиксированную ориентацию, но меняется по величине, ширины линий $\Delta\omega_1(\mathbf{q})$, $\Delta\omega_2(\mathbf{q})$ по сути дела *пропорциональны* q^2 (в отсутствие какого-либо внешнего магнитного поля).

3. Ширины $\Delta\omega_\alpha(\mathbf{q})$ $(\alpha = 1, 2)$ до некоторой степени зависят от ориентации $\mathbf{q}$.

Эти факторы можно интерпретировать с помощью уравнений Лесли, подходящим образом линеаризованных для случая малых отклонений от равновесия [53]. Результаты можно суммировать следующим образом:

1. Флуктуации $n_\alpha(\mathbf{q})$ подвержены действию возвращающей «силы» в онсагеровском смысле, которая является просто соответствующей компонентой молекулярного поля:

$$h_\alpha = -(K_\alpha q_\perp^2 + K_3 q_z^2)\, n_\alpha = -K_\alpha(\mathbf{q})\, n_\alpha \qquad (\alpha = 1,\ 2). \qquad (5.77)$$

Уравнение (5.77) является прямым следствием уравнения (3.74). Здесь для простоты мы также предположили, что магнитное поле отсутствует.

2. Если параметр μ [определенный уравнением (5.57)] много меньше единицы (как это всегда имеет место в действительности), уравнения Лесли предсказывают чисто вязкую релаксацию, т. е. их можно привести к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\mathbf{q}) = -\frac{1}{\tau_\alpha(\mathbf{q})} n_\alpha(\mathbf{q}) \qquad (5.78)$$

(время τ — действительное). Для спектра мощности это дает простую лоренцеву форму с шириной, равной $\Delta\omega_\alpha(\mathbf{q}) = 1/\tau_\alpha(\mathbf{q})$, и согласуется с экспериментами на ПАА.

3. Скорость релаксации [т. е. правая часть уравнения (5.78)] пропорциональна возвращающей силе [см. (5.77)] и обратно пропорциональна некоторой эффективной вязкости $\eta_\alpha(\mathbf{q})$:

$$\frac{1}{\tau_\alpha(\mathbf{q})} = \frac{K_\alpha(\mathbf{q})}{\eta_\alpha(\mathbf{q})}. \qquad (5.79)$$

(Замечание относительно размерности: $K_\alpha(\mathbf{q}) \sim Kq^2$ имеет размерность энергии на 1 см^3, а вязкость η имеет размерность $ML^{-1}T^{-1}$.) Вязкость $\eta_\alpha(\mathbf{q})$ зависит только от ориентации $\mathbf{q}$ и вы-

ражается более подробно соотношениями [55]

$$\eta_1(\mathbf{q}) = \gamma_1 - \frac{(q_\perp^2\alpha_3 - q_z^2\alpha_2)^2}{q_\perp^4\eta_b + q_\perp^2 q_z^2(\alpha_1+\alpha_3+\alpha_4+\alpha_5) + q_z^4\eta_c},$$
$$\eta_2(\mathbf{q}) = \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2 q_z^2}{q_\perp^2\eta_a + q_z^2\eta_c}. \quad (5.80)$$

В уравнениях (5.80) η_a, η_b, η_c — вязкости Месовича, определенные уравнениями (5.49) — (5.52). Некоторые предельные случаи уравнения (5.80) заслуживают специального упоминания:

а) опуская вначале все угловые множители, находим $1/\tau = D_0 q^2$, где $D_0 = K/\eta \sim 10^{-5}$ см^2/с можно интерпретировать как коэффициент ориентационной диффузии;

б) если $\mathbf{q}$ направлено вдоль оси нематика (вдоль Oz), деформация для обеих мод сводится к чистому продольному изгибу и эффективная вязкость равна

$$\eta_{\text{прод. изг}} = \gamma_1 - \frac{\alpha_2^2}{\eta_c};$$

в) если $\mathbf{q}$ перпендикулярно оси нематика, мода 2 становится чистой деформацией кручения с вязкостью $\eta_{\text{круч}} = \gamma_1$.

Мода 1 тогда становится поперечным изгибом, $\eta_{\text{поперечн. изг}} = \gamma_1 - \alpha_3^2/\eta_b$.

Данные по моде 2 в ПАА при 125 °С могут быть описаны при $\gamma_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_2^2/\eta_a = 0{,}1$, $\alpha_2^2/\eta_c = 0{,}05$ (все вязкости измерены в пуазах). По техническим причинам данные по моде 1 получить труднее. Все, что оказалось возможным извлечь из них, в настоящее время дает грубую оценку вязкости поперечного изгиба:

$$4{,}8 \cdot 10^{-2} < \eta_{\text{поперечн. изг}} < 6{,}5 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, в настоящее время эксперименты по рассеянию света дают нам три соотношения между пятью неизвестными коэффициентами Лесли плюс еще одно приближенное соотношение (для $\eta_{\text{поперечн. изг}}$). Интересное сравнение между этими результатами и данными Месовича [23—25] по η_a, η_b, η_c проведено Гарвардской группой [6, 7]. Используя в качестве исходных значений η_a, η_b, η_c плюс значения группы Орсе для γ_1, они нашли

$$\lambda = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 1{,}15,$$
$$\nu_3 = 2{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ пуаз.}$$

Затем они показали, что тройка других данных группы Орсе (α_2^2/η_a, α_2^2/η_c и $\eta_{\text{поперечн. изг}}$) воспроизводится с разумной точностью. Это подтверждает справедливость общих уравнений нематодинамики, включающих пять независимых параметров. В буду-

щем эксперименты по рассеянию света, безусловно, станут все более и более полезными для проверки этих уравнений. В частности, недавние усовершенствования методов детектирования должны вскоре позволить полностью исследовать моду 1.

В табл. 5.1 мы привели данные по коэффициентам трения в МББА. Для восьми нематиков данные по коэффициенту γ, который важен практически, собрал Юн [56].

5.3. Конвективные неустойчивости в электрических полях[1])

Упорядоченное состояние молекул в монокристалле нематика часто можно разрушить довольно малым напряжением (порядка 10 В), приложенным между двумя точками образца. Этот электрооптический эффект был открыт независимо рядом экспериментаторов, но его практическую важность впервые поняла группа Хейльмейера [57] в Американской радиокорпорации (RCA). Эффект приводит к очень интересным приложениям, связанным с системами отображения информации. Фундаментальные процессы, лежащие в основе эффекта, вначале казались таинственными, но Хельфрих [58] предложил объяснение, основанное на комбинации переноса заряда и эффектов конвекции, которое как будто пригодно для большей части основных фактов [2]). Поскольку здесь важную роль играет конвекция, эта задача по существу относится к нематодинамике. Мы попытаемся суммировать здесь основные экспериментальные результаты и их интерпретацию. Электрооптический эффект довольно сложен. Именно поэтому мы обсудим только специально выбранные эксперименты безотносительно к их хронологической последовательности; работы, важные для своего времени, но не свидетельствующие о решающем (по современным представлениям) явлении, мы часто опускаем [3]).

5.3.1. Основные электрические параметры

Мы ограничимся здесь только экспериментами в постоянных или переменных низкочастотных (типичные частоты от 0 до 1 кГц) электрических полях, для которых наиболее важными параметрами являются статические диэлектрическая проницаемость и электропроводность.

---

[1]) Обзор, посвященный различным неустойчивостям нематиков, в том числе и в электрических полях, см. в работе [150*].— *Прим. ред.*

[2]) Строгая теория электрогидродинамической неустойчивости в нематиках развита в работах Пикина [151*—153*].— *Прим. ред.*

[3]) Новый тип неустойчивости вблизи фазового перехода нематик — смектик см. в [186*].— *Прим. ред.*

5.3.1.1. Диэлектрическая проницаемость

В гл. 3 мы вкратце обсудили вопрос о статических диэлектрических проницаемостях $\varepsilon_{\parallel}$ (измеренной вдоль оптической оси) и $\varepsilon_{\perp}$ (перпендикулярной этой оси). В зависимости от положения постоянных диполей в молекуле вещества можно получить либо $\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$ (если диполи параллельны длинной оси молекулы), либо $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ (если диполи перпендикулярны ей). Типичные значения для МББА при комнатной температуре следующие:

$$\varepsilon_{\parallel} = 4{,}7, \qquad \varepsilon_{\perp} = 5{,}4.$$

5.3.1.2. Электропроводность

Другим важным электрическим свойством является статическая электропроводность. Она обычно мала (как правило, в интервале 10^{-9}—10^{-8} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и анизотропна: анизотропию σ измерил довольно давно Сведберг [59, 60]. В большинстве нематиков, изученных до настоящего времени, $\sigma_{\parallel}$ несколько больше $\sigma_{\perp}$ [61]. Для обычных образцов МББА $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \sim 1{,}5$.

Однако нужно подчеркнуть, что электропроводность сильно зависит от количества и химической природы примесей. Для осуществления описанных ниже электрооптических эффектов желательно иметь носители заряда в образце. В МББА процессы проводимости включают слабую диссоциацию молекул на ионы, что было установлено при тщательных экспериментах по электродиализу [62]. Но на проводимость нематика можно влиять различными способами: а) исходя из чистого вещества и легируя его ионными добавками, которые в нем (слабо) растворимы, такими, как определенные соли [63], можно в принципе менять по желанию величины $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$, сохраняя постоянным отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$; б) изменяя стереохимическую форму растворяемых ионов с помощью подходящего химического замещения, можно было бы изменять отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$; в) в окрестности перехода смектик — нематик недавно были получены значения $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} < 1$ [64].

Для упрощения записи иногда полезно разделять нематики на четыре типа: (++), (+—), (—+), (——), где первый символ относится к знаку $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, а второй — к знаку $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$. Наиболее яркие электрооптические эффекты были найдены и в основном изучались в нематиках типа (—+). Поэтому мы сосредоточим основное внимание именно на этом случае.

5.3.1.3. Электродные эффекты

Прохождение электрического тока в органических веществах, таких, как нематики, существенно усложняется за счет электродных эффектов. При всех исследованиях на постоянном токе требу-

ются металлические электроды, находящиеся в прямом контакте с жидкостью. На этих электродах происходят химические реакции, что приводит к ряду следствий:

1. *Инжекция дополнительных носителей.* Эти эффекты инжекции исследовались в изотропных органических жидкостях высокой чистоты; они могут сами по себе привести к определенным конвективным неустойчивостям [65]. К сожалению, процесс инжекции часто химически сложен, его можно точно контролировать только при помощи весьма специальных электродов (полупроницаемых мембран).

2. *Химическое разложение* вещества нематика. Часто это может служить серьезным препятствием для технических приложений.

5.3.1.4. Исключение электродных эффектов

Ясно, что по крайней мере с точки зрения фундаментальных исследований предпочтительно исключить усложнения, обусловленные этими специфическими электродными эффектами. В настоящее время в нематиках это лучше всего достигается при использовании не постоянного, а *низкочастотного переменного поля.*

В случае переменных полей можно ввести тонкую изолирующую фольгу, например тефлоновую, между электродами и слоем нематика. При этом поле (или падение напряжения V) между листами фольги остается конечным, поскольку при конечных частотах носители заряда в нематике не могут полностью экранировать заряд Q на электродах. Для большинства диэлектриков с потерями соотношение между V и Q будет

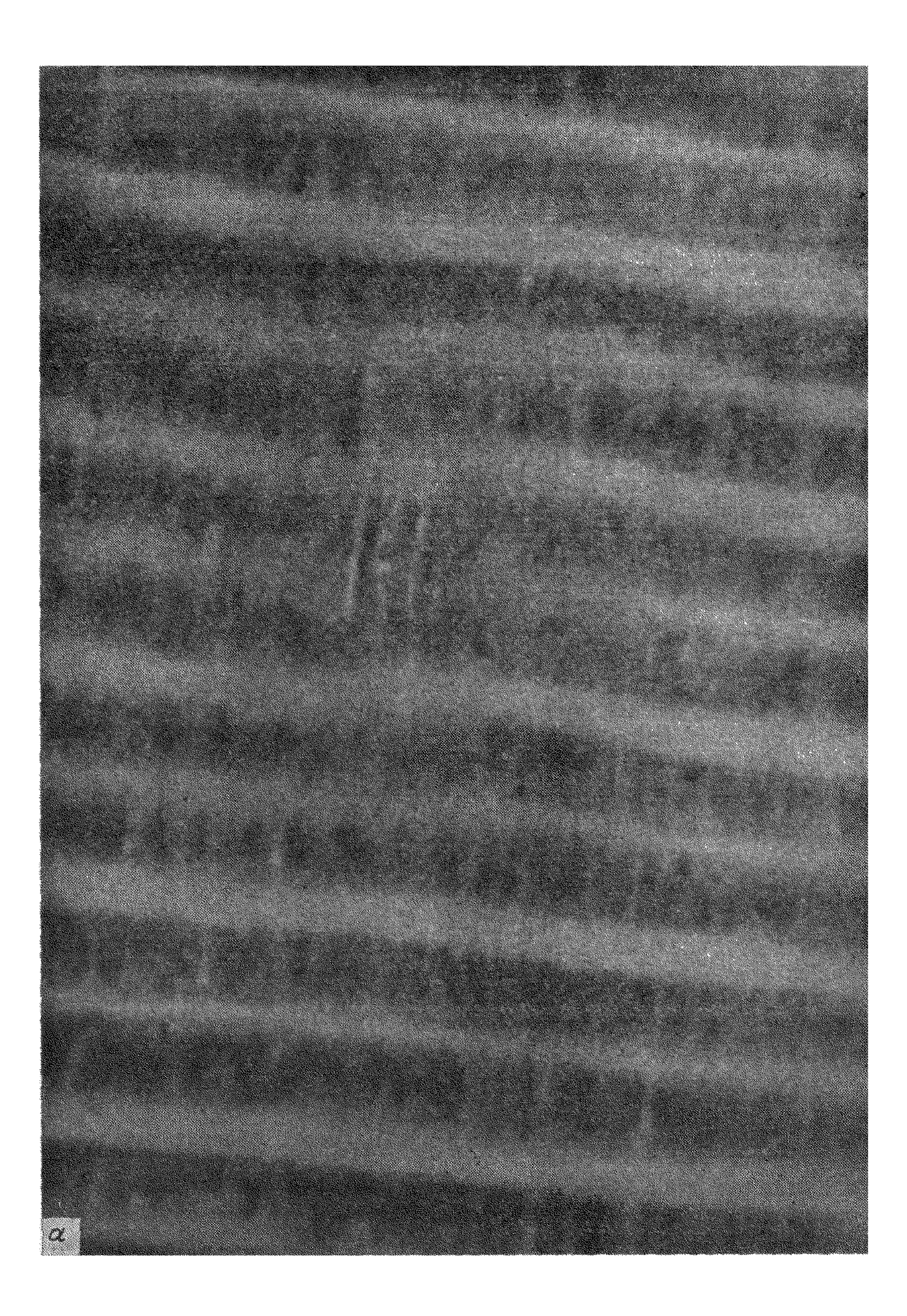
$$V = \frac{Q}{C}\,\frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau},$$

где C — емкость в отсутствие потерь, $\tau = 4\pi\sigma/\varepsilon$ — время диэлектрической релаксации, ω — угловая частота.

Даже при использовании переменных электрических полей оказывается, что эффекты, наблюдаемые при наличии или отсутствии тефлонового экрана, часто идентичны! Это, возможно, означает, что в последнем случае инжектируемые носители сосредоточены в тонком слое вблизи электрода и поэтому не способны создать дополнительных неустойчивостей.

5.3.2. Экспериментальные наблюдения на низких частотах

Нематик типа (—+) был помещен между двумя полупрозрачными электродами (типичная толщина слоя 30 мкм). К нему приложено постоянное или (предпочтительней) низкочастотное


a

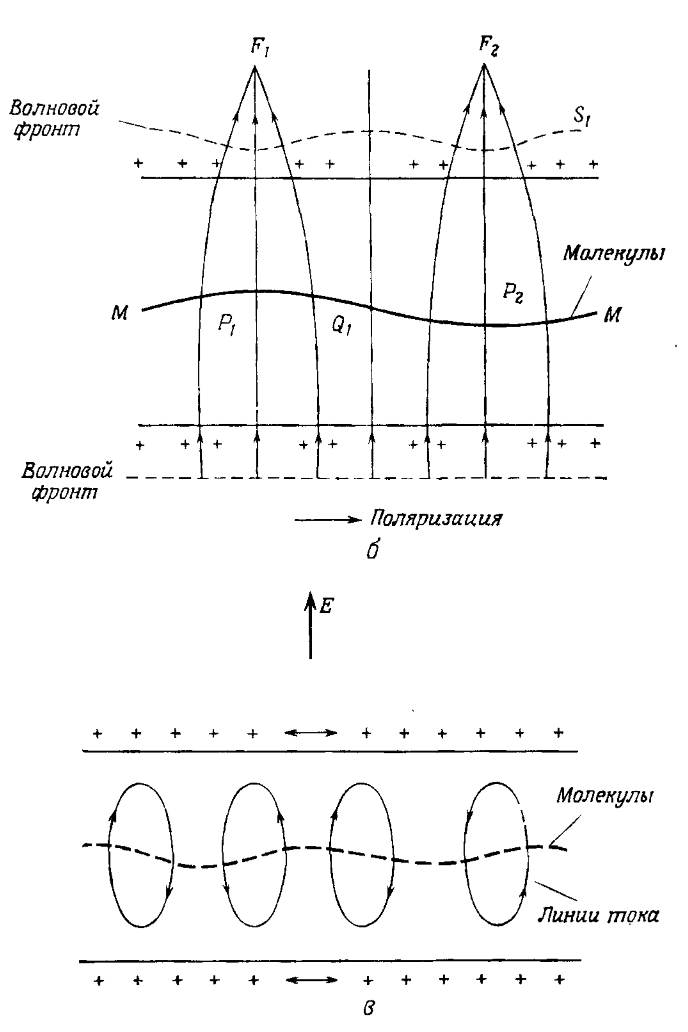


Фото 10. *а* — **«домены Вильямса» в МББА. (Любезно предоставил Ж. Дюран.)**

Стеклянные стенки налагают тангенциальные граничные условия. Полосы перпендикулярны оси легкого ориентирования пластин;

б — фокусировка света искаженной структурой нематика.

Расположение молекул представлено линией MM. Плоскополяризованный свет падает сквозь нижнюю границу: начальный волновой фронт S плоский. Внутри образца в области P_1 показатель преломления больше, чем в области Q_1. Таким образом, скорость света больше в области Q_1, и выходящий волновой фронт S' изогнут, что соответствует фокусировке лучей (нормальных к S') в точках F_1, F_2 и т. д.;

в — картина течения, связанная с искажениями в доменах Вильямса.

переменное напряжение V. При возрастании значения среднеквадратичной амплитуды V наблюдается следующая последовательность режимов.

5.3.2.1. Режим монокристалла

При низких напряжениях V (как правило, в области $V \sim \sim 1$ V) молекулы выстраиваются перпендикулярно электрическому полю E (вдоль определенной оси x), как и ожидается для диэлектрика с $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$. В этом режиме мы имеем дело с монокристаллом нематика. В частности, каждый световой луч, падающий на слой, проходит сквозь него или зеркально отражается.

5.3.2.2. Домены Вильямса

Когда V достигает определенного критического значения V_c (порядка 5 В), в нематике наблюдается периодическая деформация упорядочения. Во многих случаях это простой тип одномерного искажения, который впервые наблюдал Вильямс [66]; его изучали, в частности, группы IBM, Орсе и Форда [67—70]. Различные аспекты искажения показаны на фото 10. Оптически их можно обнаружить разными способами[1]).

Рассмотрим световую волну, распространяющуюся вдоль оси z и поляризованную по оси x. В точке P_1 поляризация параллельна оптической оси, тогда показатель преломления является показателем преломления n_e необыкновенного луча. С другой стороны, в точке Q_1 поляризация составляет некоторый угол с оптической осью, и эффективный показатель преломления $n_{эфф}$ представляет собой некоторую комбинацию n_e и показателя преломления обыкновенного луча n_0 ($<n_e$). Таким образом, в точке Q_1 $n_{эфф} < n_e$. Отсюда следует, что для волны с поляризацией вдоль оси x слой нематика представляет собой как бы периодическую решетку цилиндрических линз P_1, P_2 . . . . Входящая плоская волна фокусируется в последовательность линий F_1, F_2 . . . . Эти эффекты фокусировки показаны на фото 10, *а*. Заметим, что эффекты фокусировки полностью исчезают, если свет поляризован вдоль оси y. Это доказывает, что молекулы остаются в плоскости (xz).

Если поляризация направлена по оси x, образец можно использовать в качестве периодической решетки, и периодичность можно найти, исследуя селективность отражения этой решеткой. Период решетки вдоль оси x (λ_x) оказывается линейной функцией толщины образца d.

---

[1]) Домены в низкочастотном поле чрезвычайно разнообразны. Некоторые интересные картины наблюдались в работах [154*—159*]. Влияние магнитного поля на доменную структуру исследовалось в работе [160*].— *Прим. ред.*

На низких частотах ω искажение молекулярного упорядочения оказывается *статическим* и картина не изменяется при изменении знака электрического поля.

Эти искажения сопровождаются также появлением *ячеистого течения* в жидком нематике. Его можно наблюдать, рассматривая движение частичек пыли, плавающих в слое. Линии тока, оказывается, имеют ту же периодичность, что и искажение. Геометрическое соотношение между этими двумя эффектами показано на фото 10, *в*. Картина течения несколько напоминает ту, которая наблюдается, когда слой изотропной жидкости нагревается снизу (явление Бенара [71]). Эта аналогия явно указывает на то, что возникает конвективная неустойчивость.

Критическое напряжение V_c в сущности *не зависит от толщины образца*. На первый взгляд можно пытаться интерпретировать это свойство, привлекая электрохимические процессы на поверхности раздела металл — нематик. Однако это было бы неправильно, поскольку на переменном токе с тефлоновым экраном сохраняется то же напряжение V_c. Мы увидим, что постоянство V_c — естественное следствие модели Хельфриха [1]).

5.3.2.3. *Динамическое рассеяние*

Если напряжение V растет выше V_c, амплитуды деформаций и связанные с ними скорости течения увеличиваются. Наконец, при некотором более высоком напряжении V_t возникает новый режим:

1) домены Вильямса становятся неупорядоченными и начинают двигаться;

2) течение теперь турбулентное;

3) дальний порядок в ориентации молекул в нематике полностью разрушается.

Оптически это новое, флуктуирующее неупорядоченное состояние можно наблюдать и не используя поляризованный свет. Это показывает, что молекулы не ориентированы больше в плоскости (xz). При наблюдении под микроскопом виден также ряд петель дисклинаций, рождающихся на ограничивающей поверхности. В макроскопическом масштабе практическим следствием свойства 3 является сильное диффузное рассеяние света. Это «динамическое рассеяние»— как оно было названо группой RCA — интересно в техническом отношении, поскольку ему соответствуют низкие

---

[1]) При наклонной ориентации директора по отношению к электродам наблюдается другая доменная структура, в которой полосы располагаются перпендикулярно доменам Вильямса. Их образование теоретически предсказали Пикин и Инденбом [161*] и экспериментально нашли Пикин, Ришенков и Урбах [162*]. Однако впервые, по-видимому, этот тип доменной структуры наблюдал Вистинь [163*].— *Прим. ред.*

напряжения, малое выделение мощности и малые размеры образца, а также потому, что оно может работать с отражением любого света, например солнечного.

С другой стороны, процессы, включающиеся при переходе к турбулентности (и, в частности, роль линий дисклинаций), не совсем поняты в настоящий момент: наиболее подробные исследования были направлены на выяснение нижнего порога V_c. Ниже мы остановимся на этом вопросе [1]).

5.3.3. Интерпретация Хельфриха

Эффекты, которые перечислены выше, наблюдаются в основном у веществ типа (—+), имеющих *плоскую* текстуру.

Их можно объяснить довольно просто с помощью конвективных неустойчивостей. Общую идею впервые выдвинули Цветков и Карр [72], а детальное обсуждение тонких особенностей неустойчивости принадлежит Хельфриху [70].

Чтобы понять основную идею, рассмотрим слой вещества (— +) в электрическом поле E, как показано на фиг. 5.8, *а*. В первоначальном состоянии молекулы образуют плоскую текстуру, скажем вдоль оси x.

Искаженное полем состояние обладает небольшой периодической деформацией типа продольного изгиба. Конечно, упругая энергия Франка вследствие искажения увеличивается и вызывает возвращающую силу. С другой стороны, если $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$, возникает компонента тока J_t вдоль оси x, которая стремится собрать положительный заряд плотностью q в области около точки A. Эта аккумуляция заряда приводит к двум основным эффектам:

1) Поле в точке B меняется от E до $E + \delta E$. Молекулы в точке B стремятся остаться перпендикулярными полному полю. Как видно из фиг. 5.8, *а*, этот *электростатический момент кручения* стремится увеличить начальное искажение.

2) Жидкость около точки A подвержена действию объемной силы qE. Это приводит к определенной картине потока, качественно показанной на фиг. 5.8, *а*. В результате в точке B возникает большой *гидродинамический момент кручения*, который также старается увеличить искажение.

Если ϕ — угловая амплитуда искажения, а k — ее волновой вектор вдоль оси x, возвращающий момент, обусловленный упругой деформацией, равен $-K_3k^2\phi$. С другой стороны, и электростатический, и гидродинамический моменты кручения пропорциональны $E^2\phi$. Мы также знаем из описанных выше экспериментов, что

---

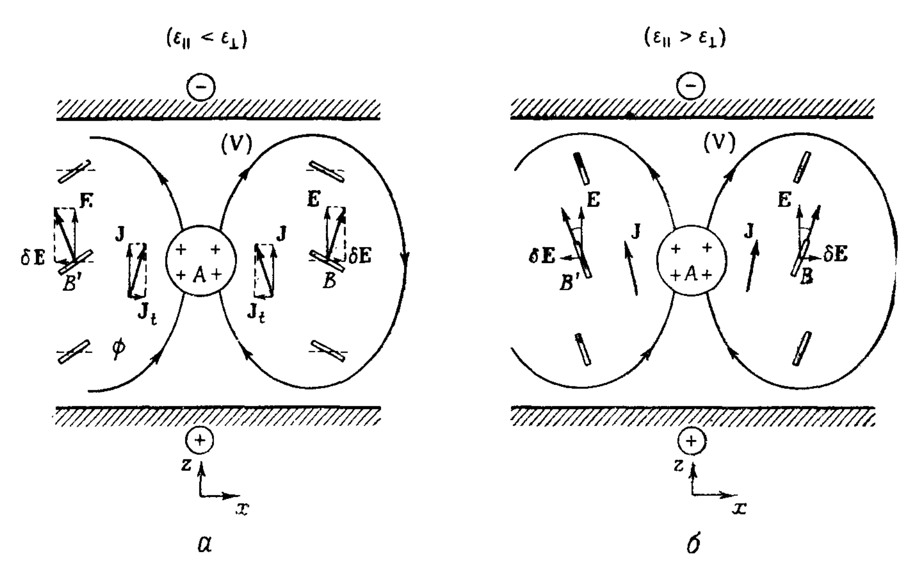
[1]) Качественную теорию турбулентности в нематике в постоянном электрическом поле разработал Пикин [164*]; электрохимические аспекты см. в [187*]. — *Прим. ред.*

длина волны искажения (вдоль оси x) сравнима с толщиной образца d, т. е. $k \sim 1/d$.

Таким образом мы приходим к заключению, что существует критическое поле E_c, определяемое равенством

$$E_c^2 = \frac{\text{const} \cdot K}{d^2}, \tag{5.81}$$

или что $V_c = E_c d$ не зависит от толщины образца; это и наблюдается в действительности. Точное значение постоянной в уравнении (5.81) можно было бы найти с помощью довольно сложных



Фиг. 5.8. *а* — эффект Карра — Хельфриха для вещества с отрицательной диэлектрической анизотропией и положительной анизотропией проводимости (— +), граничные условия тангенциальны; *б* — эффект Карра — Хельфриха для (+ +) вещества, граничные условия нормальны. Молекулы изображены в виде небольших стержней.

двумерных нематодинамических вычислений. Приближенное значение нашел Хельфрих, использовавший одномерное приближение. Все величины, такие, как угол наклона ϕ, предполагались зависящими только от поперечной координаты x, а не от z: граничные условия на обеих сторонах пластинки не рассматривались, за исключением того, что волновой вектор k брался равным c/d, где c есть фиксированная численная постоянная порядка единицы. Тогда сравнительно легко можно получить результат

$$V_c^2 = \frac{V_0^2}{\zeta^2 - 1}, \tag{5.82}$$

где

$$V_0^2 = 4\pi C^2 \frac{K_3 \varepsilon_\parallel}{\varepsilon_\perp (\varepsilon_\perp - \varepsilon_\parallel)} \tag{5.83}$$

и ζ^2 — безразмерный параметр, равный

$$\zeta^2 = \left(1 - \frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel} \frac{\varepsilon_\parallel}{\varepsilon_\perp}\right) \left(1 + \frac{\alpha_2 \varepsilon_\parallel}{\eta_c \varepsilon_a}\right). \tag{5.84}$$

Для возникновения неустойчивости нужно, чтобы он превышал единицу. Для МББА, предполагая, что отношение между коэффициентами Лесли близко к значению, приведенному для ПАА, находим $\zeta^2 \sim 3{,}2$.

Хельфрих показал, что при разумных значениях K_3 и постоянной C порядка π, т. е. при равенстве полуволны толщине образца, V_c имеет величину порядка нескольких вольт, что вполне приемлемо ввиду того, что сюда входит несколько неизвестных величин. Экспериментальные исследования [73] и более точный учет граничных эффектов [74] по сути дела подтверждают эти результаты [1]).

Обсудим неустойчивости, которые могут возникать в нематиках других классов. Для простоты будем предполагать, что во всех случаях в слабых полях E направление легкого ориентирования, налагаемое стенками, совпадает с направлением ориентирования, определяемым электрическим полем. Это позволяет избежать дальнейших усложнений, обусловленных переходом Фредерикса в поле E. Рассмотрим, например, образец типа (++) (фиг. 5.8, *б*). Здесь в первоначальном состоянии молекулы перпендикулярны слою и флуктуации, которые могут привести к локальному накоплению заряда, представляют собой продольный изгиб. Однако видно, что электрический момент в точке B теперь стремится стабилизировать структуру. Для нахождения гидродинамического момента заметим, что в точке B линии потока почти параллельны молекулам. Как пояснялось в разд. 5.2, гидродинамический момент кручения в этом случае очень мал. Другими словами, параметр $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$ близок к единице и момент пропорционален $\lambda - 1$. В точках выше или ниже B имеются некоторые гидродинамические моменты кручения, но их знаки зависят от деталей структуры. Таким образом, в этом случае имеется только два больших момента (упругий и электрический), и оба они

---

[1]) Теоретическое и экспериментальное исследование влияния анизотропии диэлектрической проницаемости и электропроводности, констант упругости и вязкости на критическое напряжение для электрогидродинамической неустойчивости проведено в работах [165*, 166*].— *Прим. ред.*

стремятся стабилизировать структуру: здесь неустойчивости ожидать нельзя [1]).

Аналогичное заключение можно сделать для веществ типа (— —). С другой стороны, для типа (+ —) предсказывается неустойчивость, обусловленная в основном электрическим моментом.

Предельный случай $\varepsilon_a = 0$ особый. Рассмотрим, например, образец типа (0 +), имеющий гомеотропную текстуру (фиг. 5.8, *б*). Если $\lambda > 1$ и $\varepsilon_a = 0$, одномерное рассмотрение, основанное на нахождении момента в точке B, предсказывает неустойчивость. Если мы перейдем к более точным, двумерным вычислениям и выберем $k \sim \pi/d$ («цилиндрические» ячейки), то найдем, что система устойчива: моменты вращения вблизи верхней и нижней поверхностей по знаку противоположны моменту в точке B. Но если мы выбрали $k \gg \pi/d$ («тонкие» ячейки), одномерные рассуждения опять справедливы: должна возникать неустойчивость.

5.3.4. Обобщение на более высокие частоты

5.3.4.1. Домены Вильямса и шевроны

Изменение критического поля V_c с частотой $\omega/2\pi$, найденное экспериментально, показано на фиг. 5.9. Заметим, что при получении кривой такого типа образец не должен быть слишком тонким. Как правило, требуется, чтобы $d > 10$ мкм [2]). Тогда наблюдаются два очень разных режима соответственно ниже и выше определенной критической частоты ($\omega_c/2\pi$).

Для $\omega < \omega_c$ критическое поле V_c относительно мало и не зависит от толщины образца. Для $V \gtrsim V_c$ мы имеем домены Вильямса с пространственной периодичностью, сравнимой с толщиной d.

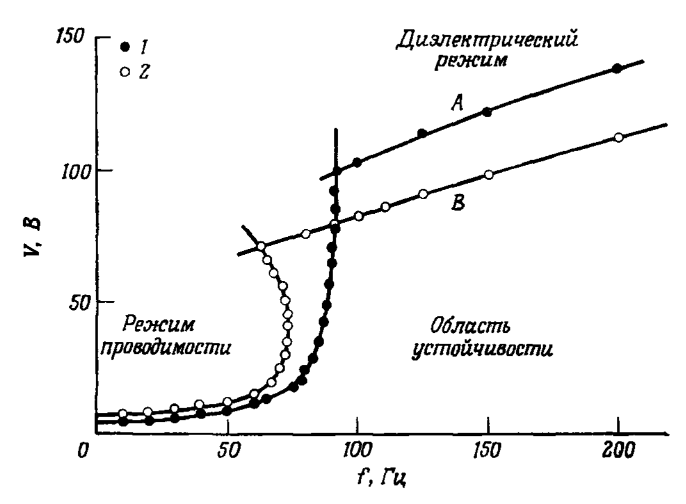
Для $\omega > \omega_0$ критическое поле гораздо выше и V_c пропорционально d. Реальный критический параметр в этом режиме — это поле $E_c = V_c/d$, где E_c меняется пропорционально $\omega^{1/2}$. Появление неустойчивости при $V = V_c$ подтверждается оптически: возникают параллельные полосы (см. фото 10). Расстояние между полосами теперь много меньше d и зависит от ω (или от E_c). Оно пропорционально $1/E_c \sim \omega^{-1/2}$.

Второй тип неустойчивости впервые обнаружили Хейльмейер и Хельфрих [75]. Его детально изучала группа Орсе [76, 77] [3]); картины, отвечающие этому типу неустойчивости и показанные

[1]) Электрогидродинамическая неустойчивость в нематиках с положительной диэлектрической анизотропией исследовалась подробно в работах [167*—169*].— *Прим. ред.*

[2]) В тонких образцах ($d \leqslant 10$ мкм) возникают домены, перпендикулярные доменам Вильямса; см. примечание на стр. 227.— *Прим. ред.*

[3]) См. также [170*].— *Прим. ред.*



Фиг. 5.9. Типичная частотная зависимость порогового напряжения для коммерческого МББА. (Любезно предоставил Ж. Дюран.)
1 — синусоидальное напряжение; 2 — прямоугольный импульс.

на фото 11, она назвала «шевронами». Очень полезный кинофильм, показывающий домены Вильямса, шевроны, а также турбулентные структуры, наблюдаемые при напряжениях $V \gg V_c$, на 16-миллиметровой пленке снял Кешноу [1]).

Критическая частота $\omega_c/2\pi$, как правило, порядка 100 Гц и, как оказывается, линейно увеличивается вместе с проводимостью образца [76, 77]. Таким образом, для плохо проводящих чистых материалов эффекты, возникающие на переменном токе, всегда соответствуют режиму шевронов [2]).

5.3.4.2. *Интерпретация*

Все описанные выше особенности можно объяснить с помощью модели Карра — Хельфриха, обобщенной таким образом, чтобы учесть явления, зависящие от времени [78]. Геометрические условия эффектов показаны на фиг. 5.8. В искаженном состоянии молекула отклоняется на небольшой угол ϕ в плоскости (xz). Наиболее важный параметр с точки зрения накопления зарядов — это не само ϕ, а кривизна $\psi = \partial\phi/\partial x$ картины расположения молекул. Мы будем использовать ψ и плотность заряда q как основные переменные. Снова, как в оригинальных вычислениях Хельфриха для

---

1) Фильм принадлежит компании «Дженерал электрик».

2) Обзор, посвященный доменам в жидких кристаллах, см. в работе [171*].— *Прим. ред.*

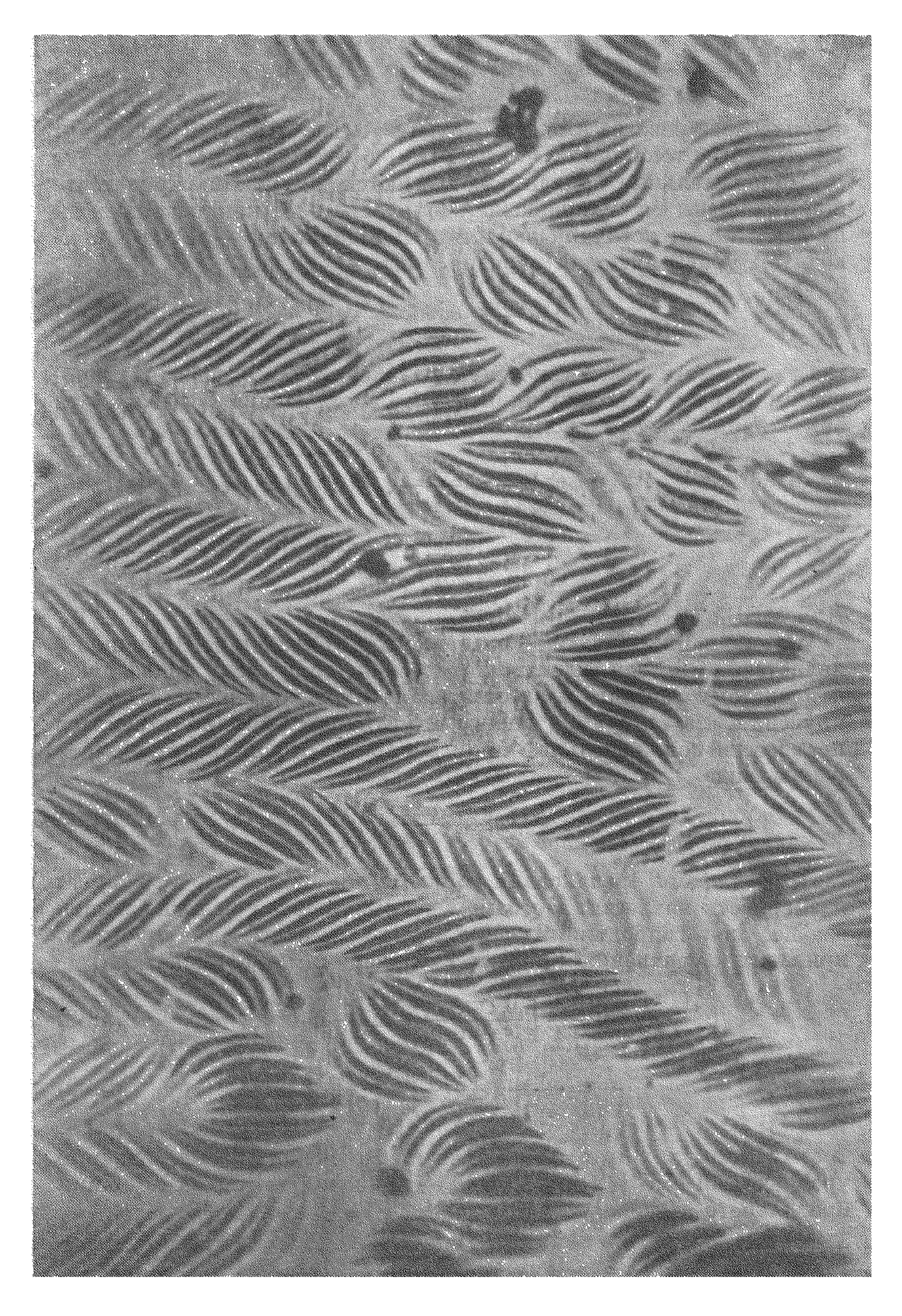


Фото 11. Домены типа «шевронов», характерные для неустойчивости на высоких частотах.

статического режима [58], рассмотрим только одномерную задачу: ϕ и q зависят только от x.

Положительные заряды скапливаются в области отрицательной кривизны (E направлено вдоль оси $+z$), как показано на на фиг. 5,8, *а*: источник заряда пропорционален $-\psi E$. Это приводит к уравнению для зарядов вида

$$\dot{q}+\frac{q}{\tau}+\sigma_{н}\psi E\to 0, \qquad (5.85)$$

где τ описывает диэлектрическую релаксацию, а $\sigma_н$ связано с процессом Карра. Используя закон Ома и уравнение Пуассона для анизотропной среды, получаем [78]

$$\frac{1}{\tau}=\frac{4\pi\sigma_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel}}, \qquad (5.86)$$

$$\sigma_{н}=\sigma_{\parallel}\left(\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}-\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}}\right) \qquad (\sigma_{н}>0). \qquad (5.87)$$

Для МББА $\sigma_н \sim \sigma_{\parallel}$.

Нужно записать также уравнение для кривизны ψ. Причиной ψ является объемная электростатическая сила qE, приводящая к ячеистому течению и вызывающая гидродинамический момент кручения. Из фиг. 5.8, *а* видно, что отрицательные qE стремятся произвести положительные приращения ψ. Это приводит к уравнению вида

$$\dot{\psi}+\frac{\psi}{T}+\frac{qE}{\eta}=0, \qquad (5.88)$$

где T — время релаксации ориентации молекул, а η имеет размерность вязкости. На самом деле полное вычисление, включающее как гидродинамические, так и электрические моменты, приводит к уравнению (5.88) со следующими коэффициентами:

$$\frac{1}{T}=\frac{\eta_c}{\gamma_1\tilde{\eta}_c}\left[\frac{(\varepsilon_{\perp}-\varepsilon_{\parallel})\,\varepsilon_{\perp}}{4\pi\varepsilon_{\parallel}}E^2+K_3k^2\right], \qquad (5.89)$$

$$\frac{1}{\eta}=\frac{\eta_c}{\gamma_1\tilde{\eta}_c}\left[\frac{\varepsilon_{\perp}-\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel}}-\frac{\alpha_2}{\eta_c}\right]. \qquad (5.90)$$

В этих формулах η_c и $\tilde{\eta}_c$ — эффективные вязкости, определяемые уравнениями (5.51) и (5.58), а k — волновой вектор деформации продольного изгиба [1]).

[1]) Автор глубоко благодарен А. Рапини, отметившему, что вместо громоздких выражений, полученных в работе [78], можно пользоваться упрощенными формулами (5.89) и (5.90).

Уравнения (5.85) и (5.88) можно решить при наличии заданного переменного поля $E = E_m \cos \omega t$. Общее решение имеет вид

$$q(t) = q_p(t) e^{st},$$
$$\psi(t) = \psi_p(t) e^{st},$$

где q_p и ψ_p — периодические функции с периодами $2\pi/\omega$, а s — параметр, зависящий от амплитуды E_m. Порог гидродинамической неустойчивости находится из условия исчезновения действительной части s [1]).

Полное обсуждение является довольно сложным, особенно потому, что время релаксации ориентации T [см. (5.89)] зависит от мгновенного значения поля $E(t)$. Мы приведем только упрощенное обсуждение для двух режимов:

1. На низких частотах ω поле E вблизи порога неустойчивости довольно мало, а T довольно велико. Тогда $\omega T > 1$, и единственно важная фурье-компонента $\psi(t)$ имеет нулевую частоту

$$\psi(t) \to \bar{\psi}.$$

Источник заряда, пропорциональный $-\psi E$ [см. (5.85)], есть простая синусоидальная волна $-\sigma_H \bar{\psi} E_m \cos \omega t$.
Соответствующий заряд дается соотношением

$$q(t) = q' \cos \omega t + q'' \sin \omega t,$$
$$q' = -\sigma_H \tau E_m \bar{\psi} \frac{1}{1+\omega^2\tau^2}.$$

Обратимся к уравнению для средней кривизны $\bar{\psi}$, полученному путем усреднения уравнения (5.88) по периоду. Можно показать, что оно сводится к

$$\frac{\bar{\psi}}{\bar{T}} + \frac{1}{2} q' E_m = 0, \qquad (5.91)$$

где $1/\bar{T}$ — среднее по времени от скорости релаксации в уравнении (5.89). Это дает пороговое условие

$$1 = \frac{E_m^2}{2} \cdot \frac{\sigma_H \tau \bar{T}}{\eta} \cdot \frac{1}{1+\omega^2\tau^2},$$

которое, если использовать (5.89), можно записать в виде

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{2} E_m^2 = \frac{4\pi\varepsilon_\parallel}{(\varepsilon_\perp - \varepsilon_\parallel)\varepsilon_\perp} K_3 k^2 \frac{1+\omega^2\tau^2}{\zeta^2 - (1+\omega^2\tau^2)}, \qquad (5.92)$$

где ζ^2 определяется уравнением (5.84). Критическое поле соответствует минимуму разрешенного волнового вектора k. Следуя

[1]) Для рассматриваемых случаев на пороге s оказывается действительным.

допущению Хельфриха, мы можем предположить, что он имеет вид c/d. Это дает критическое напряжение (среднеквадратичное значение)

$$V_c(\omega)=V_c(0)\left(\frac{1+\omega^2\tau^2}{\zeta^2-(1+\omega^2\tau^2)}\right)^{1/2}. \qquad (5.93)$$

Уравнение (5.93) показывает, что $V_c(\omega)$ увеличивается и наконец становится очень большим, когда ω приближается к критической частоте:

$$\omega_c=\frac{1}{\tau}\sqrt{(\zeta^2-1)}. \qquad (5.94)$$

Теоретическая кривая [см. (5.93)] довольно хорошо согласуется с данными для МББА [76, 77]. Кроме того, в соответствии с уравнением (5.86) $1/\tau$ и, следовательно, ω_c суть линейные функции электропроводности в согласии с экспериментом.

Таким образом, на пороге для всех частот $\omega<\omega_c$ картина неустойчивости соответствует статическому возмущению ($\psi\neq 0$) и осциллирующим зарядам. По этой причине ее часто называют *режимом проводимости.*

2. Приведенные выше вычисления становятся несправедливыми, когда ω достигает ω_c, поскольку в этой области поля становятся большими, ωT достигает значения порядка единицы, а кривизна ψ начинает зависеть от времени. Ситуация сравнительно простая, если рассматривать только область $\omega\gg\omega_c$. Это дает $\omega\tau>1$. Тогда заряд q не успевает следовать за возбуждением:

$$q\to\bar{q}.$$

Объемная сила $qE\to\bar{q}E_m\cos\omega t$ синусоидальная, и отклик кривизны $\psi(t)$, который дается уравнением (5.88), представляет собой более или менее сложную периодическую функцию времени. Качественно можно догадаться, что, для того чтобы отклик был заметен, фазовый сдвиг ψ не должен быть слишком большим. Пороговое условие соответствует

$$\omega\bar{T}=\text{const}.$$

Таким образом, в этом режиме $\bar{T}$ должно быть коротким. Система достигает этого двумя способами, которые можно понять с помощью уравнения (5.89). Один способ состоит в том, чтобы сделать амплитуду большой. Другой (его впервые отметили О. Пароди и Е. Дюбуа Виолетт) состоит в том, чтобы использовать большие значения волнового вектора k. На пороге оба эффекта примерно равны, и мы имеем

$$\frac{\varepsilon E_c^2}{4\pi}\sim K_3k^2\sim\eta\omega,$$

где ε и η — соответствующие комбинации диэлектрических проницаемостей и коэффициентов вязкости. Эти соображения объясняют экспериментально наблюдаемые факты, которые были упомянуты выше:

пороговое поле $E_c \sim \omega^{1/2}$,

E_c не зависит от толщины образца,

пространственный период полос $\pi/k \sim \omega^{-1/2}$.

В высокочастотном режиме (для $\omega \gg \omega_c$) молекулярная структура колеблется, а заряды остаются статическими. По этой причине такой режим часто называют *диэлектрическим режимом*. Другое наименование — *мода быстрого выключения* [75], так как если переменное напряжение выключено и падает от значения, несколько превышающего V_c, до нуля, то система полос быстро исчезает. Вероятное объяснение этого явления состоит в том, что обратное время релаксации в нулевом поле, полученное из уравнения (5.89), равно

$$1/T \simeq K_3 k^2/\eta$$

и еще достаточно велико, поскольку волновое число полос большое.

В целом эти исследования в переменных полях вблизи критического напряжения V_c хорошо согласуются с моделью Хельфриха [58]. Из этих данных, вероятно, можно извлечь некоторую информацию о коэффициентах Лесли [1]).

5.4. Молекулярные движения

Очень мало известно, а еще меньше понято относительно динамики жидких нематиков в молекулярных масштабах. Здесь мы только перечислим некоторые эксперименты, имеющие отношение к этой области.

5.4.1. Диэлектрическая релаксация

Для нескольких типичных нематиков диэлектрические проницаемости $\varepsilon_\parallel(\omega)$ и $\varepsilon_\perp(\omega)$ были измерены на ориентированных образцах в широкой полосе частот (на радиочастотах и в микроволновой области). Основные результаты оказали сь следующими:

---

[1]) Неустойчивость в поле E происходит в результате связи между переносом заряда и ориентацией молекул. Аналогичная неустойчивость вызывается переносом тепла [137, 138]. (Теория неустойчивости вследствие температурного градиента развита в работе [172*]. Интересно также исследование перехода к турбулентности вследствие термического градиента с помощью рассеяния нейтронов [173*].— *Прим. ред.*)

1. $\varepsilon_\parallel$ и $\varepsilon_\perp$ обычно обладают релаксацией нормального (дебаевского) типа в микроволновой области $\omega/2\pi \sim 10^{10}$ [79—82] [1]). Аналогичные времена релаксации найдены также в изотропной фазе.

2. Если у исследуемых молекул имеется ненулевая составляющая электрического диполя вдоль длинной оси, то возникает дополнительный процесс релаксации при гораздо более низких частотах, относящийся только к параллельной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_\parallel$. В веществах, в которых нематическая область находится вблизи 100° C (таких, как ПАА), это происходит в области радиочастот. Это явление обнаружили Майер и Мейер [83] и довольно детально разбирали Мейер и Заупе [84, 85], рассматривавшие 180°-ное вращение молекул вокруг одной из *коротких* молекулярных осей. Для длинных молекул такое вращение в нематической фазе, естественно, затруднено и соответствующая скорость релаксации мала — как правило, в 10^3 раз медленнее, чем для вращения относительно длинной оси. Была произведена попытка связать это замедление с малой вероятностью для отдельной молекулы расположиться перпендикулярно оси нематика. Однако это рассмотрение очень точно провести нельзя из-за эффектов ближнего порядка: две соседние молекулы, диполи которых случайно оказались параллельными, могут синхронно вращаться, оказываясь в поперечной конформации чаще, чем отдельная молекула, и т. д.

5.4.2. Ядерная спин-решеточная релаксация

Скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ для ядра в жидком нематике дает некоторую информацию о движении его непосредственного окружения с характерными временами порядка 10^{-6} с. Некоторые наиболее интересные результаты для нематической фазы приведены в работах [86—89] [2]).

На практике имеется два различных типа ядерных зондов, примерами которых являются следующие: протоны (спин $^1/_2$), где основной релаксирующий агент — диполь-дипольное взаимодействие между ядерными спинами, и дейтоны (H^2) или ядра азота (N^{14}) [90, 91], где соответствующий агент — градиент локального электрического поля.

В изотропной жидкости молекулярное движение, которое определяет процесс релаксации, обычно может быть описано с помощью одного времени корреляции τ_c. В результате зависимость скорости релаксации от ядерной частоты ω_n простая [92]. В жидких нематиках ситуация совершенно иная: более сложная частот-

---

[1]) См. также [174*] и примечание на стр. 114.— *Прим. ред.*

[2]) См. также [175*, 176*, 188*].— *Прим. ред.*

ная зависимость $1/T_1$, которую нельзя описать с помощью одного корреляционного времени τ_c.

В самом деле, ясно, что в величину $1/T_1$ могут вносить вклад многие процессы. Ограничимся сначала идеальной ситуацией с жесткими молекулами и релаксацией, обусловленной исключительно внутримолекулярным взаимодействием [1]). В этом случае мы можем думать по крайней мере о вкладах, обусловленных

а) вращением вокруг длинных молекулярных осей;

б) вращением на большой угол вокруг коротких молекулярных осей, таким, как вращение, проявляющееся при низкочастотной релаксации $\varepsilon_\perp$;

в) колебаниями длинной оси около ее среднего положения с небольшой амплитудой.

Процесс 1 имеет короткое время корреляции $\tau_1 \sim 10^{-10}$ с ($\omega_n\tau_1 \ll 1$). Он должен привести к малому, не зависящему от частоты вкладу в скорость релаксации $1/T_1$ [2]). Процесс 2, как мы видели, встречается довольно редко, но у него большое время корреляции, что увеличивает его эффективность в случае ядерной релаксации. Он может внести вклад в частотную зависимость $1/T_1$. Процесс 3 нельзя охарактеризовать одним временем корреляции: мы знаем это, поскольку нижний конец частотного спектра соответствует медленным движениям длинноволновых флуктуаций, а такие движения можно проанализировать с помощью уравнения Лесли. Используя уравнение (5.79), мы видим, что флуктуации с волновым вектором q имеют время корреляции порядка η/Kq^2, где η — вязкость, а K — упругая постоянная. Таким образом, различные компоненты Фурье имеют различное время корреляции. В действительности оказывается, что для ядерной релаксации наиболее важные флуктуации — это те, для которых время корреляции сравнимо с ядерным периодом $\eta/Kq^2 \sim \omega_n^{-1}$. Это соответствует длине волны

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} = 2\pi\left(\frac{K}{\eta\omega_n}\right)^{1/2}.$$

Принимая $\omega_n = 10^7$, $K = 10^{-6}$ и $\eta = 10^{-1}$, находим $\lambda = 600$ Å. Таким образом, λ значительно больше, чем длина молекулы a, и обсуждение с помощью континуальной теории вполне допустимо. Его провел Пинкус [93] [3]) и в дальнейшем улучшили Доан и Джонсон [94] и Любенский [95]. Качественно окончательный вклад

---

[1]) Это означает, например, что мы пренебрегаем всеми диполь-дипольными взаимодействиями между ядрами, принадлежащими разным молекулам.

[2]) Конечно, вращение этого типа эффективно только в том случае, когда вектор, связывающий два ядра, участвующих в диполь-дипольном взаимодействии, не параллелен длинной оси.

[3]) См. также [139].

в спин-решеточную релаксацию может быть записан как

$$\frac{1}{T_1} \sim (\gamma H_L)^2 \frac{k_B T S^2}{K} \left(\frac{K}{\eta} + D\right)^{-1/2} \omega_n^{-1/2}, \qquad (5.95)$$

где H_L — локальное поле, описывающее релаксирующий агент; γ — ядерный гиромагнитный фактор; S — параметр порядка нематика, а D — трансляционный коэффициент самодиффузии. Чтобы понять, почему в уравнение (5.95) входит D, рассмотрим предельный случай, когда флуктуация релаксирует очень медленно $K/\eta \to 0$: нематик здесь еще искажен тепловым возбуждением, но искажения заморожены. Подлежащие изучению молекулы, несущие ядерный спин, в этой структуре находятся в броуновском движении, и их положение меняется со временем. Естественно предположить, что длинная ось молекул все время направлена параллельно локальному искаженному директору $\mathbf{n}\{\mathbf{r}(t)\}$. Таким образом, при изменении $\mathbf{r}(t)$ меняется локальное поле, которое чувствует ядерный спин.

Экспериментально скорость релаксации в ПАА при частотах между 5 и 10 МГц удовлетворяет закону вида

$$\frac{1}{T_1} = A + B\omega_n^{-1/2}.$$

Здесь, казалось бы, имеет место наложение двух процессов релаксации: один из них (A) обусловлен локальным движением с коротким временем корреляции, а другой ($B\omega_n^{-1/2}$) — типа рассмотренного Пинкусом. Однако это согласие не имеет глубокого смысла по различным причинам: 1. Как подчеркивали Вильфан и др. [87], известно, что в некоторых изотропных жидкостях межмолекулярное спиновое взаимодействие, модулированное относительным движением молекул, может привести к скорости релаксации вида

$$\frac{1}{T_1} = C - D\omega_n^{+1/2}$$

Эту зависимость нелегко отличить от «обобщенного варианта Пинкуса», упомянутого выше. 2. Медленные движения, перечисленные в п. «б», могут играть здесь важную роль. 3. В веществах, подобных ПАА, рассматриваемые ароматические протоны испытывают сильное возмущение из-за дипольного взаимодействия с протонами метильных групп на обоих концах молекулы: это было доказано селективным дейтерированием протонов метильных групп [89].

Однако последние эксперименты были выполнены на ультранизких частотах (килогерцы) с использованием так называемого метода $T_{1\rho}$ [88]. Здесь «процессы Пинкуса» преобладают и легко определяются.

5.4.3. Акустическая релаксация

Звуковые волны предоставляют удобный способ исследования процессов релаксации в жидкостях, если эти процессы сравнительно медленные ($\sim 10^{-7}$ с). Случай нематиков особенно сложен, и результаты поняты только частично. Тем не менее этот метод представляет интерес, и следует дать краткое описание имеющихся данных [1]).

5.4.3.1. Низкочастотный предел

На очень низких частотах (скажем, значительно ниже 1 МГц) продольные волны распространяются в нематике со скоростью c_0, *не зависящей от направления*. Это характерная черта жидкости, где c_0 зависит только от коэффициента объемной сжимаемости.

$$E_0 = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{адиаб}},$$
$$c_0 = [E/\rho]^{1/2},$$

а ρ — плотность. По экспериментальным данным c_0, как обычно, является уменьшающейся функцией температуры, но, как оказывается, имеет минимум вблизи точки перехода нематика в изотропную жидкость T_c [96, 97]. Этот минимум качественно можно понять с помощью термодинамического рассмотрения, в котором используется свободная энергия Майера — Заупе [98].

5.4.3.2. Дисперсия скорости звука c (ω)

При конечной частоте ω скорость звука $c(\omega)$ слегка изменяется. Это изучалось на МББА Рутгерсовской группой [99] и группой МТИ [100]. В частности, вышеупомянутый минимум исчезал на частотах $\omega/2\pi$, больших 10 МГц. На этих высоких частотах параметр порядка нематической фазы S не успевает следовать за флуктуациями плотности, и скорость звука c определяется сжимаемостью при *постоянном* параметре порядка S, не имеющем особенностей вблизи T_c.

5.4.3.3. Анизотропия скорости c (θ)

При конечной частоте скорость звука c начинает слегка зависеть от угла между оптической осью и направлением распространения. С помощью улучшенного метода фазового детектирования на образцах МББА, ориентированных магнитным полем H, этот эффект

---

[1]) Большой обзор акустических свойств нематиков приведен в монографии Капустина [177*] и обзоре Капустиной [178*].— *Прим. ред.*

был найден Рутгерсовской группой. Результаты на одной фиксированной частоте могут быть описаны соотношением вида

$$c(\theta) = c(0)\,[1 - \Delta \sin^2 \theta],$$

где величина Δ (максимум скорости вдоль оптической оси) обычно порядка 10^{-3} и положительна.

При температурах значительно ниже T_c Δ увеличивается с частотой более или менее линейно. Вблизи T_c в области $2\ \text{МГц} < \omega/2\pi < 10\ \text{МГц}$ Δ становится по существу не зависящей от ω, вероятно, потому, что в этом температурном интервале время релаксации параметра порядка становится больше периода.

5.4.3.4. Затухание как функция частоты и температуры $\alpha(\omega)$

Недавно группа МТИ детально исследовала затухание на МББА для частот в области от 0,3 до 23 МГц [100]. К сожалению, измерения были проведены на неориентированных образцах, где, вероятно, присутствовало много дисклинаций, которые могли оказать влияние на затухание. Однако это усложнение не меняет основных результатов. Вдали от T_c затухание α хорошо описывается с помощью одного времени релаксации τ. Ближе к T_c α значительно возрастает, как и ожидалось, из-за взаимодействия с параметром порядка S. Эту общую черту переходов порядок — беспорядок, в частности, подчеркивали Ландау и Халатников [101] в связи со сверхтекучим гелием; она уточнялась в последующих теориях. Встречающиеся здесь скорости релаксации оказываются порядка 10^6—$10^7\ \text{с}^{-1}$, что можно было ожидать, исходя из результатов для $c(\omega)$ вблизи T_c. Однако для объяснения этих данных картины с экспоненциальной релаксацией недостаточно.

5.4.3.5. Анизотропия затухания

На обычных частотах порядка мегагерц затухание α гораздо сильнее зависит от углов, чем скорость c. Это показали различные группы исследователей [102—104]. Обычно зависимость затухания от угла θ между оптической осью и направлением распространения можно описать с помощью выражения

$$\alpha(\theta) = \alpha(0)\,[1 - \delta \sin^2 \theta]$$

при $\delta > 0$ и $\delta \sim 0{,}1$.

Представляет интерес сравнение этого выражения с предсказаниями чисто гидродинамической теории, включающей коэффициенты трения $\alpha_1 \ldots \alpha_5$ для несжимаемой жидкости плюс две «объемные вязкости». Соответствующие формулы были выведены

Гарвардской группой [6]. Они имеют вид

$$\alpha(\theta) = a + b\sin^2\theta + c\sin^2 2\theta.$$

Коэффициент b зависит от объемных вязкостей, а коэффициент c зависит только от $\alpha_1 \ldots \alpha_5$. Экспериментальные результаты приводят нас к заключению, что в затухании преобладают объемные вязкости ($b \gg c$).

Конечно, имеется корреляция между затуханием $\alpha(\omega)$ и скоростью $c(\omega)$, которые выражаются соответственно через мнимую и действительную части определенных констант упругости. В изотропной жидкости этой корреляцией трудно воспользоваться, поскольку там много неизвестных. Например, нужно знать по крайней мере две скорости: $c(\omega = 0)$ и $c(\omega \to \infty)$. Однако для исследования анизотропии корреляции более полезны, как впервые отметил Яниг [105], поскольку при $\omega = 0$ Δc в жидкости тождественно исчезает. Согласно его анализу, оказывается, что частотная зависимость объемных вязкостей в МББА определяется по крайней мере двумя различными процессами релаксации: а) важную роль, вероятно, играет специфическая мода бутиловой концевой цепи [106, 107]; б) вблизи точки просветления T_c параметр порядка S релаксирует довольно медленно, как и ожидается для перехода почти второго рода, и сильно связан с флуктуациями плотности. Однако его влияние не удается описать простой экспоненциальной релаксацией.

5.4.4. Трансляционное движение

5.4.4.1. *Самодиффузия*

Коэффициент самодиффузии D качественно был введен в предыдущем разделе. Точнее, нужно определить два коэффициента самодиффузии $D_\parallel$ и $D_\perp$. В принципе их можно измерить с помощью различных методов:

1. *Радиоактивные метки* [108]. Для ПАА при 125° С получены такие результаты: $D_\parallel = 4\cdot10^{-6}$ см^2/с, $D_\perp = 3{,}3\cdot10^{-6}$ см^2/с.

2. *Неупругое рассеяние нейтронов*. При этом используется сильное некогерентное рассеяние протонами, принадлежащими молекуле. Для моноэнергетического падающего пучка и волнового вектора рассеяния $\mathbf{q}$ энергетическая ширина выходящего пучка $\Delta\omega_q$ равна

$$\Delta\omega_q = D_\parallel q_z^2 + D_\perp q_\perp^2. \qquad (5.96)$$

Однако уравнение (5.96) применимо, только если $qa \ll 1$. Это соответствует малой ширине $\Delta\omega_q$, которую довольно трудно измерить точно.

Данные старых экспериментов, полученные на реакторах с малыми потоками, оставляют некоторые сомнения [109—111]. Позднее измерения с высоким разрешением по энергии и низкими значениями q были недавно проведены в Юлихе и, по-видимому, дают коэффициенты самодиффузии, лучше согласующиеся со значениями из других источников [1]).

3. *Исследование прецессии ядерного спина в градиенте магнитного поля.* Принципы этого метода можно найти, например, в монографии Абрагама [92]. Непосредственно применить его к нематическим жидкостям трудно, поскольку время спиновой релаксации T_2 довольно мало. Однако недавно был достигнут интересный результат: специальная последовательность спиновых эхо может устранить большую часть дипольных взаимодействий, ответственных за T_2. Этот сложный метод был использован недавно Люблянской группой [112] и позволил надежно измерить $D_\parallel$ в МББА. Измерения $D_\perp$ не требуют сложной техники и вскоре будут проведены.

Теоретические оценки коэффициентов самодиффузии были даны Франклином [113].

5.4.4.2. Диффузия растворенного вещества

Часто проще измерить $D_\parallel$ и $D_\perp$ не самих молекул нематика, а вещества, растворенного в нематической фазе. Если,например, растворенное вещество является красителем, инжектированным в момент $t = 0$ в малую область образца, то для измерения D достаточно исследовать пространственное распределение цвета в более поздние моменты времени t. Этот метод использовал Сведберг [114] еще в 1917 г. (при исследовании анизотропии диффузии нитрофенола, растворенного в азоксифенетоле). Его образец был ориентирован полем $H \sim 3000$ Гс, и он мог измерять диффузию с градиентами концентрации либо параллельными, либо перпендикулярными $\mathbf{H}$. В этом частном случае он нашел $D_\parallel/D_\perp = 1{,}41$.

Эти исследования диффузии могут дать полезную информацию о взаимодействии растворенного вещества с растворителями. Их можно также использовать для обнаружения макроскопических изменений конформаций в нематике. Один из примеров обсуждается в следующей задаче.

Задача. Слой нематика закручен полем H, большим, чем критическое поле Фредерикса H_c. Как кручение будет воздействовать на диффузию в плоскости слоя?

Решение. Схема, поясняющая задачу, показана на фиг. 5.10. Слой лежит в плоскости (xy) со стенками при $z = 0$ и $z = d$. Градиент концентрации выбран вдоль оси x. Ось легкого ориентирования на стенках $(\mathbf{n}_0)$ составляет конечный угол ψ с осью x в плоскости (xy). Поле H приложено к плоскости слоя

---

[1]) Последние данные см. в работах [179*—181*, 189*].— *Прим. ред*

перпендикулярно $\mathbf{n}_0$. Если поле ниже критического значения H_c, у нас имеется монокристалл с оптической осью вдоль $\mathbf{n}_0$. Если поле выше критического значения, молекулы в точке xyz образуют с осью x угол $\psi + \theta(z)$. Например, если H немного больше, чем H_c, получаем (см. разд. 3.2)

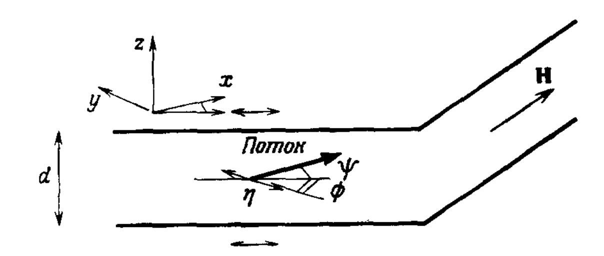
$$\theta \sim a_0 \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right),$$

$$a_0 = 2\left\{\frac{H - H_c}{H_c}\right\}^{1/2}.$$

Коэффициент диффузии для градиента концентрации вдоль оси x равен

$$D(z) = D_\perp + (D_\parallel - D_\perp)\cos^2\{\psi + \theta(z)\}.$$

Ограничимся временами диффузии $t \gg d^2/D$. В этом пределе концентрация красителя становится не зависящей от z и зависит только от x. Тогда эффек-



Фиг. 5.10. Поперечная диффузия в нематике, закрученном магнитным полем $\mathbf{H}$.

тивный коэффициент диффузии представляет собой среднее от $D(z)$ по толщине образца:

$$\overline{D} = D_\perp + (D_\parallel - D_\perp)\overline{\cos^2(\psi + \theta)}.$$

В частности, для H, немного большего чем H_c, это дает

$$\overline{D} = D_\psi - (D_\parallel - D_\perp)\sin(2\psi)\,\overline{\theta},$$

$$D_\psi = D_\perp + (D_\parallel - D_\perp)\cos^2\psi,$$

$$\overline{\theta} = a_0 \frac{1}{d}\int_0^d \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right)dz = \frac{2}{\pi}a_0.$$

Ясно, что оптимальная ситуация для обнаружения порога будет при $\psi = \pi/4$.

5.4.4.3. *Подвижность носителей заряда*

В органических полупроводниках подвижность носителей заряда всегда измерять сложно. В органических жидкостях ситуация еще хуже: конвективные движения, вызываемые электрическим полем, приводят к кажущейся подвижности, много большей, чем внутренняя подвижность μ. Однако некоторую информацию

о подвижности носителей в таких веществах, как МББА, можно получить по крайней мере двумя методами:

1. Исследованием переходного режима на сверхчистых образцах с полностью подавленной инжекцией из электродов [115—118].

2. Изучением неустойчивостей в переменных полях в пределе очень малых шевронов [119]. Анализ неустойчивости в разд. 5.2 был основан на законе Ома $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ [1]). Однако, если пространственные изменения становятся резкими, нужно включить также диффузионное слагаемое

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} - D_c\nabla q, \tag{5.97}$$

где коэффициент диффузии носителей D_c связан с σ соотношением Эйнштейна

$$D_c = \frac{k_B T\sigma}{ne^2} = \frac{k_B T}{e}\mu. \tag{5.98}$$

В уравнении (5.98) e — заряд носителей, n — число носителей на 1 см³.

Если мы возьмем $\operatorname{div}\mathbf{J}$ и используем уравнение Пуассона, чтобы исключить E, то найдем

$$\operatorname{div}\mathbf{J} = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}q - D_c\nabla^2 q = \left(\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} + D_c k^2\right) q, \tag{5.99}$$

где k — волновой вектор возмущения. Это можно записать также в виде

$$\operatorname{div}\mathbf{J} = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} q\,(1 + k^2 r_D^2), \tag{5.100}$$

где длина r_D определяется соотношением

$$r_D = \left\{\frac{D_c\varepsilon}{4\pi\sigma}\right\}^{1/2} = \left\{\frac{\varepsilon k_B T}{4\pi n e^2}\right\}^{1/2}, \tag{5.101}$$

и есть не что иное, как радиус экранирования Дебая — Хюккеля, связанный с подвижными носителями и известный из теории электролитов [120]. Из соотношения (5.100) видно, что диффузия начинает играть важную роль в балансе зарядов, когда $kr_D \sim 1$. Когда размер параллельных полос уменьшается до r_D, формулы разд. 5.3 становятся неверными. Это наблюдение сделали Дюбуа Виолетт и Пароди [119]; оно позволяет измерить r_D, которое, как правило, оказывается порядка 1 мкм.

Зная r_D, можно вычислить плотность носителей n из уравнения (5.101); зная величину n и измеренную электропроводность σ, можно, наконец, найти подвижность μ [см. (5.98)].

Оба метода измерения μ были введены в практику только недавно, и результаты пока еще твердо не установлены. Но суще-

---

[1]) Для простоты мы пренебрегаем здесь анизотропией σ, μ и т. д.

ствующие данные для МББА при комнатной температуре дают относительно низкие значения:

$$\mu \sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}.$$

Эти числа значительно меньше того, что можно было бы ожидать, исходя из вязкого трения стоксовой сферы молекулярного размера. Можно предложить различные интерпретации этого эффекта:

1. Подвижные ионы могут быть необычно большого размера.

2. Заряженный ион деформирует упорядочение нематика своим электрическим полем вплоть до очень больших расстояний. Когда ион движется, искажение соответственно подстраивается, что дает дополнительное трение.

3. Кроме искажений, возникающих при движении иона, у облака, окружающего ион, имеется некоторое запаздывание электрической поляризации. Как разъяснялось в разд. 5.4.1, компонента диэлектрического отклика, обусловленная продольными диполями, релаксирует медленно. Это увеличивает запаздывание и возникающее трение [121]. На практике, как указал Р. Мейер, если отдельные диполи переворачиваются очень медленно, основным каналом релаксации поляризации облака будет пространственная диффузия вокруг иона. Грубая оценка, основанная на этом соображении, дает увеличение трения

$$\frac{\Delta f}{f} \sim 0{,}1 \, \frac{\varepsilon_\infty (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0} \, \frac{c}{a},$$

где a — ионный радиус, ε_0 и ε_∞ — низкочастотная и высокочастотная диэлектрические проницаемости, а c — характеристическая длина, определенная соотношением

$$c \sim \frac{e^2}{\varepsilon_0 k_B T}.$$

Как правило, c порядка 100 Å и $\Delta f/f \sim 2$. Ясно, что для того, чтобы выяснить, действительно ли важны эти процессы, необходимо подробное изучение нематиков с разнообразными диэлектрическими свойствами.

5.4.5. Температурные изменения коэффициентов трения

Коэффициенты Лесли, введенные в разд. 5.1. [см. (5.27)], связаны с определенными локальными корреляциями в жидкости. Их температурная зависимость имеет две простые особенности:

1) Поведение коэффициентов трения характеризуется наличием энергии активации. Это справедливо для большинства жидкостей при температуре значительно ниже критической температуры газ — жидкость.

2) Однако в окрестности точки просветления ($T \leqslant T_c$) различные коэффициенты ведут себя по-разному: α_4, не связанное с ориентационными свойствами,— довольно гладкая функция температуры. Все же другие α описывают взаимодействие между ориентацией и течением и, таким образом, меняются при падении порядка в нематике.

Например, вблизи T_c слагаемое α_1 уравнения (5.27):

$$\alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho}$$

удобнее записать в виде

$$\tilde{\alpha}_1 Q_{\alpha\beta} Q_{\mu\rho} A_{\mu\rho},$$

где $Q_{\alpha\beta}$ — тензорный параметр порядка, введенный в гл. 2, а $\tilde{\alpha}_1$ — новый коэффициент, который остается конечным при $Q \to 0$. Это означает, что α_1 должно быть пропорционально Q^2 (или S^2 в обозначениях Майера — Заупе). Аналогичные аргументы показывают, что α_2, α_3, α_5 и α_6 должны быть линейными по S [122]. Однако ожидается, что определенные комбинации этих коэффициентов будут быстро исчезать. Например, $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ должно быть пропорционально S^2 в приближении самосогласованного поля [1]).

5.4.6. Замедленное движение выше T_c

В гл. 2 мы обсуждали некоторые эффекты ближнего порядка, возникающие выше температуры T_c перехода нематика в изотропную жидкость. Мы пришли к выводу, что непосредственно выше T_c в жидкости имеются скоррелированные области размером ξ (T_2) 200 Å. Рассмотрим динамические свойства таких структур более подробно.

Молекулы в жидкости вращаются с очень коротким характерным временем (10^{-11} с). Однако для объекта размером ξ (T_c) полный поворот или деформация происходят не так быстро (постоянная времени порядка 10^{-7} с). Назовем такие процессы *замедленными*. Информацию об этих движениях мы получаем из измерений следующего типа (о некоторых из них упоминалось в гл. 2):

двулучепреломление в потоке [123] [2]);
неупругое рассеяние света [124—126];
ядерная спин-решеточная релаксация [90];
ультразвуковое затухание сдвиговых [127], а также (более косвенно) продольных волн;
постоянная времени электрического двулучепреломления — эффекта Керра [128—130].

---

[1]) Farinha-Martins A., будет опубликовано.
[2]) См. также [190*]. — *Прим. ред.*

Поскольку в эти явления вовлечены довольно большие области и замедленные движения жидкости, их можно макроскопически описать с помощью уравнения баланса для параметра порядка $Q_{\alpha\beta}$, определенного в гл. [131, 132]. Однако непосредственно ниже T_c между ориентацией и течением имеется некоторое взаимодействие. Чтобы описать его, нужно снова ввести два набора потоков.

Первый — это скорость изменения параметра порядка

$$\frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{\delta t} = \dot{Q}_{\alpha\beta}.$$

Заметим, что в принципе производная $\delta/\delta t$ должна была бы представлять изменение Q вдоль линии потока и по отношению к жидкости. Выше T_c $\delta Q/\delta t$ является аналогом вектора $\mathbf{N} = \dot{\mathbf{n}} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n}$ из разд. 5.1. Однако для интересующих нас движений выше T_c можно обычно рассматривать $Q_{\alpha\beta}$ и скорости потока v_α как бесконечно малые величины первого порядка. Тогда разница между $\delta Q/\delta t$ и частной производной $\partial Q/\partial t$ пренебрежимо мала.

Другой характеристикой потока остается, как в разд. 5.1, тензор скоростей сдвига $A_{\alpha\beta}$, определенный уравнением (5.18). Мы также ограничимся несжимаемыми потоками ($A_{\alpha\alpha} \equiv 0$): это оправданно для упомянутых выше приложений, поскольку замедленные движения, интересующие нас, имеют частоты, гораздо более низкие, чем у звуковых волн.

Запишем источник энтропии

$$T\dot{S} = \dot{Q}_{\alpha\beta}R_{\alpha\beta} + \sigma'_{\alpha\beta}A_{\alpha\beta}, \qquad (5.102)$$

где $\sigma'_{\alpha\beta}$ — снова вязкие напряжения. Сила $R_{\alpha\beta}$ — это возвращающая сила, найденная из свободной энергии F (см. гл. 3):

$$R_{\alpha\beta} = -\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = -A(T)\,Q_{\alpha\beta}. \qquad (5.103)$$

В уравнении (5.103) мы оставили только слагаемые, линейные по Q, и предположили, что $\mathbf{H} = 0$. Теперь мы можем построить систему феноменологических уравнений, связывающих силы с потоками,— все они будут симметричными тензорами 2-го ранга со следом, равным нулю. Наиболее общий вид этих уравнений, совместный с вращательной инвариантностью и соотношениями Онсагера, имеет вид [131, 132]

$$\sigma'_{\alpha\beta} = 2\eta A_{\alpha\beta} + 2\mu\dot{Q}_{\alpha\beta}, \qquad (5.104)$$

$$R_{\alpha\beta} = 2\mu A_{\alpha\beta} + \nu\dot{Q}_{\alpha\beta}. \qquad (5.105)$$

Если Q безразмерно (и нормировано так, что $Q_{zz} = 1$ в полностью упорядоченной фазе), то три коэффициента η, μ, γ имеют размер-

ность и величину вязкости. Нематодинамика выше T_c содержит только три параметра, тогда как ниже T_c для несжимаемой жидкости требуется пять параметров. Это упрощение происходит вследствие того, что $Q_{\alpha\beta}$ выше T_c мало. Учитывая, что $T\dot{S}$ положительно определено для всех движений и подставляя уравнения (5.104) и (5.105) в уравнение (5.102), получаем условия

$$\eta > 0, \qquad 2\mu^2 < \nu\eta, \qquad \nu > 0. \tag{5.106}$$

Покажем коротко, как можно связать три параметра η, μ, ν с экспериментальными данными.

5.4.6.1. *Двулучепреломление в потоке*

Рассмотрим, например, поток со скоростью v вдоль оси x и градиентом скорости вдоль оси z ($A_{xz} \neq 0$). Это стационарное состояние с $\dot{Q}_{\alpha\beta} = 0$. Подставляя это в уравнения (5.105), мы получаем, используя определение (5.103),

$$Q_{xz} = -\frac{2\mu}{A(T)} A_{xz} = -\frac{\mu}{A(T)} \frac{\partial v}{\partial z}, \tag{5.107}$$

тогда как все другие компоненты $Q_{\alpha\beta}$ равны нулю. Тензор $Q_{\alpha\beta}$ имеет тогда две главные оси (обозначим их через 1 и 2), наклоненные на угол $\pi/4$ относительно осей x и z:

$$\begin{gathered} Q_{11} = -Q_{22}, \quad Q_{33} = 0, \\ |Q_{11} - Q_{22}| = \frac{2\mu}{A(T)} \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|. \end{gathered} \tag{5.108}$$

Таким образом, вещество является двулучепреломляющим, и величина двулучепреломления велика, поскольку $A(T)$ вблизи T_c мало.

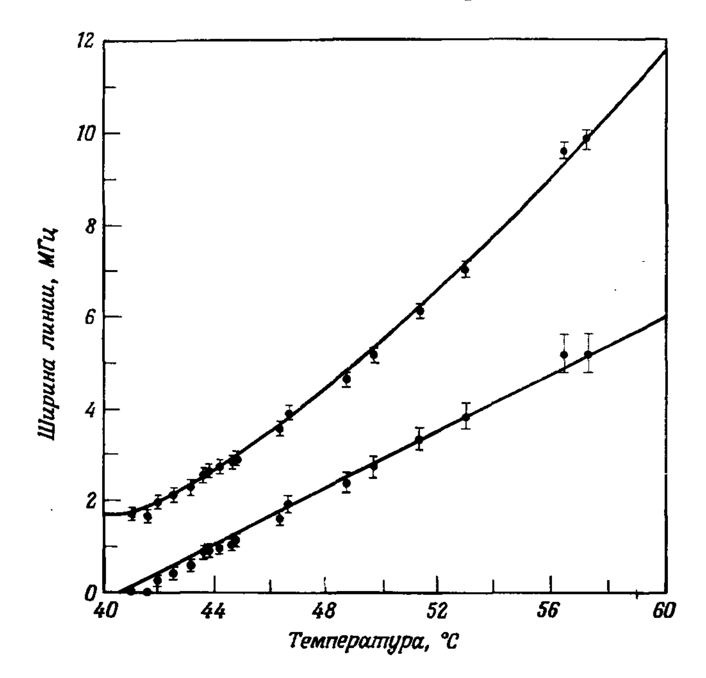
5.4.6.2. *Неупругое рассеяние света*

При малых волновых векторах $\mathbf{q}$ рассеяния флуктуации гидродинамической скорости очень медленны (скорости релаксации $\eta q^2/\rho$), а флуктуации Q только замедленны. При этом взаимодействие между ориентацией и течением становится неэффективным, а компонента скорости сдвига в уравнении (5.105) пренебрежимо малой. Это дает простую экспоненциальную релаксацию со скоростью, выведенной из уравнений (5.103) и (5.105):

$$\Gamma(T) = \frac{A(T)}{\nu}. \tag{5.109}$$

Из-за наличия малого множителя $A(T)$ величина $\Gamma(T)$ мала: в этом причина замедленных движений. Можно сказать, что возвращающая сила [см. (5.103)] вблизи T_c мала.

Частотная ширина света, рассеянного ориентациями флуктуации, равна $\Gamma(T)$. Она была измерена на МББА с помощью усовершенствованного интерферометра Фабри — Перо [124—126]. Значения Γ лежат в области 10^7 с$^{-1}$, и с возрастанием выше T_c $\Gamma(T)$



Фиг. 5.11. Ширина линии $\Gamma(T)$ для неупругого рассеяния света.
Верхняя кривая: предварительные данные для МББА; нижняя кривая: $\Gamma\eta(T_c)/\eta(T)$ (устранена температурная зависимость коэффициента трения) [109].

быстро возрастает. Это возрастание обусловлено в основном множителем $A(T)$, который можно найти из данных по магнитному двулучепреломлению (см. гл. 2). При сравнении $\Gamma(T)$ и $A(T)$ оказывается, что коэффициент трения меняется с температурой почти так же, как средняя вязкость η (фиг. 5.11).

Приведенное обсуждение ограничено очень малыми волновыми векторами рассеяния $\mathbf{q}$. При больших значениях q [1]) смесь ориентационных и гидродинамических мод слегка усложняет ситуацию (см. [112]), но порядки величин остаются теми же самыми.

[1]) То есть когда $\eta q^2/\rho \sim \Gamma$.

5.4.6.3. Затухание сдвиговых волн

Из уравнений (5.104) и (5.105) после исключения внутренних переменных $Q_{\alpha\beta}$ легко найти эффективную, зависящую от частоты вязкость

$$\eta(\omega) = \eta - \frac{2\mu^2}{\nu} \frac{i\omega}{\Gamma + i\omega}. \tag{5.110}$$

Уравнение (5.110) имеет аномалию дисперсии при $\omega \simeq \Gamma$. На более высоких частотах ориентация молекул не успевает следовать за сдвигом. Вероятно, в высокочастотном эффекте Керра [128—130] скорость релаксации определяется постоянной Γ.

5.4.6.4. Ядерная спин-решеточная релаксация

Она также является зондом динамических флуктуаций $Q_{\alpha\beta}$. В этом случае анализ становится более условным: в свободную энергию и уравнения трения нужно включить пространственные производные Q.

Качественно можно оценить время релаксации T_1 с помощью следующих рассуждений. Скорость релаксации содержит компоненту, связанную с флуктуациями Q, вида

$$\frac{1}{T_1} \simeq (\gamma H_L)^2 \langle Q^2 \rangle \tau_c, \tag{5.111}$$

где $H_L Q$ представляет собой локальное поле на отдельном ядре (все индексы компонент опущены), γ — ядерное гиромагнитное отношение, а τ_c — корреляционное время флуктуаций Q [1]: по сути дела, здесь τ_c равно Γ^{-1}. Среднее $\langle Q^2 \rangle$ не нужно брать точно в одной точке, а его нужно взять усредненным $\langle Q(0)\, Q(\mathbf{R}) \rangle$, размазав по области $R \sim \xi$ [2]. С хорошим приближением корреляционная функция $\langle Q(0)\, Q(R) \rangle$ имеет вид функции Орнштейна — Цернике

$$\langle Q(0)\, Q(R) \rangle = \frac{a}{R} \exp(-R/\xi_c), \tag{5.112}$$

где a — размер молекулы. Уравнения (5.111) и (5.112) дают скорость релаксации

$$\frac{1}{T_1} \simeq (\gamma H_L)^2 \frac{a}{\xi} \tau. \tag{5.113}$$

Мы видели, что τ_c меняется пропорционально ξ^2. Таким образом, мы должны ожидать, что $1/T_1$ будет пропорционально ξ, т. е.

[1] Уравнение (5.111) справедливо лишь для не слишком высоквх частот ядерного резонанса ω_n ($\omega_n \tau_c < 1$). О соображениях, приводящих к формуле (5.111), см., например, [92].

[2] Среди разных оснований для такого сглаживания имеется и то обстоятельство, что за время τ_c молекула успевает продиффундировать сквозь «рой».

$(T - T^*)^{-1/2}$ в приближении Ландау. Степенной закон такого типа действительно наблюдался при релаксации N^{14} (при контроле модуляцией квадрупольного поля) в ПАА [90, 91].

5.4.6.5. Связь между динамикой выше и ниже T_c

Если фазовый переход нематик — изотропная жидкость является почти переходом второго рода, то имеется определенная связь между пятью коэффициентами Лесли, определенными ниже T_c, и тремя коэффициентами трения, определенными выше T_c уравнениями (5.104) и (5.105). Мы покажем здесь это для коэффициента $\gamma_1 = \gamma_3 - \gamma_2$. Рассмотрим ситуацию без течения ($A_{\alpha\beta} \equiv \equiv 0$), когда молекулы вращаются с постоянной скоростью ω, $n_x = \cos \omega t$, $n_y = \sin \omega t$, $n_z = 0$.

Согласно уравнению (5.21), соответствующая диссипация имеет вид

$$T\dot{S} = \gamma_1\omega^2 = \gamma_1 \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt}\right)^2. \tag{5.114}$$

Но если мы находимся вблизи от T_c (Q мало), из уравнения (5.102)—(5.105) можно вычислить также $T\dot{S}$:

$$T\dot{S} = \nu \dot{Q}_{\alpha\beta}\dot{Q}_{\alpha\beta}. \tag{5.115}$$

Записывая $Q_{\alpha\beta} = Q\,(3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta})$, производя действия в уравнении (5.115) и имея в виду, что $\mathbf{n}$ — единичный вектор ($n_\alpha \dot{n}_\beta = 0$), мы приходим к соотношению вида (5.114) с

$$\gamma_1 = 18\nu Q^2. \tag{5.116}$$

Таким образом, в приближении Ландау, γ_1 обращается в нуль, подобно Q^2, как впервые отметил для конкретной модели Фаринха-Мартинс.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ericksen J. L.*, Archs. ration. Mech. Analysis, 4, 231 (1960).
2. *Ericksen J. L.*, Physics Fluids, 9, 1205 (1966).
3. *Leslie F. M.*, Quart. Journ. Mech. appl. Math., 19, 357 (1966).
4. *Leslie F. M.*, Archs. ration. Mech. Analysis, 28, 265 (1968).
5. *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), 31, 581 (1970).
6. *Forster D.*, *Lubensky T.*, *Martin P.*, *Swift J.*, *Pershan P.*, Phys. Rev. Lett., 26, 1016 (1971).
7. *Martin P. C.*, *Parodi O.*, *Pershan P. J.*, Phys. Rev., 6A, 2401 (1972).
8. *Martin P. C.*, *Pershan P. J.*, *Swift J.*, Phys. Rev. Lett., 25, 844 (1970).
9. *Haller I.*, *Litster J. D.*, Phys. Rev. Lett., 25, 1550 (1970).
10. *De Groot S.*, *Mazur P.*, Non-equilibrium thermodynamics, North-Holland, Amsterdam, 1962. (Имеется перевод: *С. Р. де Гроот, П. Мазур*, Неравновесная термодинамика, «Мир», М., 1964.)

11. *Gahwiller J.*, Phys. Lett., **36A**, 311 (1971); Mol Cryst. Liquid Cryst., **20**, 301 (1973).
12. *Prost J.*, *Gasparoux H.*, Phys. Lett., **36A**, 245 (1971).
13. *Martinoty P.*, *Candau S.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **14**, 243 (1971).
14. *Langevin D.*, Journ. Phys. (Fr.), **33**, 249 (1971).
15. *Martinand J. L.*, *Durand G.*, Phys. Rev. Lett., 29, 562 (1972).
16. *Wahl J.*, *Fischer J.*, Optics Comm., 5, 341 (1972).
17. *Haller I.*, Journ. Chem. Phys., **57**, 1400 (1972).
18. *Haller I.*, Litster *J. D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **12**, 277 (1971).
19. *Brochard F.*, *Pieranski P.*, *Guyon E.*, Compt. rend., **273B**, 486 (1971).
20. *Cladis P. E.*, Phys. Rev. Lett., 28, 1629 (1972).
21. *Leger L.*, Solid State Comm., **11**, 1499 (1972).
22. *Leger L.*, Solid State Comm., **10**, 697 (1972).
23. *Miesowicz M.*, Nature, **17**, 261 (1935).
24. *Miesowicz M.*, Bull. Acad. pol. Sci., **A** 228 (1936).
25. *Miesowicz M.*, Nature, **158**, 27 (1946).
26. *Pieranski P.*, *Guyon E.*, Phys. Lett., 49A, 237 (1974).
27. *Martinoty P.*, These, Strasbourg University, 1972.
28. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1954.
29. *Porter R. S.*, *Johnson J. F.*, Journ. Phys. Chem., **66**, 1826 (1962).
30. *Porter R. S.*, *Johnson J. F.*, Journ. Chem. Phys., 45, 1452 (1966).
31. *Porter R. S.*, *Johnson J. F.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 5155 (1963).
32. *Fischer J.*, *Wahl J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **22**, 359 (1973).
33. *Leslie F. M.*, Archs. ration Mech. Analysis, 28, 265 (1968).
34. *Atkin R. J.*, *Leslie F. M.*, Quart. Journ. Mech. appl. Math., 23, 3 (1970).
35. *Currie P. K.*, Archs. ration Mech. Analysis, 37, 222 (1970).
36. *Ericksen J. L.*, Trans. Soc. Rheol., **13**, 9 (1969).
37. *Fischer J.*, *Frederickson A. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 267 (1969).
38. *Pieranski P.*, *Guyon E.*, Solid State Comm., **13**, 435 (1973).
39. *Pieranski P.*, *Guyon E.*, Physica, **73**, 184 (1974).
40. *Pieranski P.*, *Guyon E.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 209 (1975).
41. *Цветков В. Н.*, ЖЭТФ, 9, 602 (1939).
42. *Цветков В. Н.*, *Сосновский А.*, ЖЭТФ, 13, 353 (1943).
43. *De Gennes P. G.*, Journ. Phys. (Fr.) 32, 789 (1971).
44. *Gasparoux H.*, *Prost J.*, Phys. Lett., **36A**, 245 (1971).
45. *Gasparoux H.*, *Prost J.*, Journ. Phys. (Fr.), **32**, 953 (1971).
46. *Meiboom S.*, *Hewitt R.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 261 (1973).
47. *Flanders P. J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **29**, 19 (1974).
48. *Luckhurst G. R.*, *Smith H. J.*, Chem. Phys. Lett., **13**, 368 (1972).
49. *Brochard F.*, *Leger L.*, *Meyer R. B.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 209 (1975).
50. *Brochard F.*, *Guyon E.*, *Pieranski P.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 1681 (1972).
51. *Friedel G.*, Ann. Phys., **18**, 273 (1922).
52. *Orsay Group on liquid crystals*, Journ. Chem. Phys., **51**, 816 (1969).
53. *Orsay Group on liquid crystals*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 187 (1971).
54. *Leger L.*, Thése 3e cycle, Orsay, 1971.
55. *Benedek G.*, Polarisation, matiere, rayonnement, Presses Universitaires de France, Paris, 1969.
56. *Yun C. K.*, Phys. Lett., **43A**, 369 (1973).
57. *Heilmeier G.*, *Zanoni L. A.*, *Barton L.*, Proc. IEEE, **56**, 1162 (1968). (Имеется перевод: ТИИЭР, 56, 24, 1968.)
58. *Helfrich W.*, Journ. Chem. Phys., 51, 4092 (1969).
59. *Svedberg T.*, Ann. Phys., **44** (1914).
60. *Svedberg T.*, Ann. Phys., **46** (1916).

61. *Klingbiel R., Genova D., Bucher H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 27, 1 (1974).
62. *Gaspard F., Herino R., Mondon F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 145 (1973).
63. *Haller J., Yound W., Gladstone G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24, 249 (1973).
64. *Rondelez F.*, Solid State Comm., 12, 1675 (1972).
65. *Felici N.*, Revue gen. elect., 78, 77 (1969).
66. *Williams R.*, Journ. Chem. Phys., 39, 384 (1963).
67. *Teaney D., Miglori A.*, Journ. Appl. Phys., 41, 998 (1970).
68. *Orsay Group on liquid crystals*, Compt. rend., 270B, 97 (1970).
69. *Penz P. A.*, Phys, Rev. Lett., 24, 1405 (1970).
70. *Helfrich W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 21, 187 (1972).
71. *Chandrasekhar S.*, Theory of hydrodynamic stability, Oxford University Press, 1961.
72. *Carr E. F.*, в книге: Ordered fluids and liquid crystals, Adv. Chem. Series, Am. Chem. Soc. Pub., 1967, p. 76.
73. *Gruler H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 27, 31 (1974).
74. *Penz P. A., Ford G. W.*, Phys. Rev., 6, 414 (1972).
75. *Heilmeier G., Helfrich W.*, Appl. Phys. Lett., 16, 1955 (1970).
76. *Rondelez F.*, Thése 3e cycle, Orsay, 1970.
77. *Orsay Group on liquid crystals*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 251 (1971).
78. *Dubois Violette E., de Gennes P. G., Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), 32, 305 (1971).
79. *Carr E. F.*, Journ. Chem. Phys., 38, 1536 (1963).
80. *Carr E. F.*, Journ. Chem. Phys., 39. 1979 (1963).
81. *Carr E. F.*, Journ. Cσem. Phys., 42, 738 (1965).
82. *Carr E. F.*, Journ. Chem. Phys., 43, 3905 (1965).
83. *Maier W., Meier G.*, Z. Naturforsch., A16, 262 (1961).
84. *Meier G., Saupe A.*, Mol. Cryst., 1, 515 (1966).
85. *Martin A. J., Meier G., Saupe A.*, Symp. Faraday Soc., 5, 119 (1971).
86. *Visintainer J., Doane J. W., Fishel D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 69 (1971).
87. *Vilfan M., Blinc R., Doane J. W.*, Solid State Comm., 11, 1073 (1972).
88. *Doane W., Tarr C., Nickerson M.*, Phys. Rev. Lett., 33, 620 (1974).
89. *Farinha Martins A.*, Phys. Rev. Lett., 28, 289 (1972).
90. *Carane B., Clarke G.*, Phys. Rev. Lett., 25, 91 (1970).
91. *Gosh S., Tettamanti E., Indovina E.*, Phys. Rev. Lett., 29, 638 (1973).
92. *Abragam A.*, Principles of nuclear magnetism., Oxford University Press, 1961, ch. 8.
93. *Pincus P.*, Solid State Comm., 7, 415 (1969).
94. *Doane W., Johnson D. L.*, Chem. Phys. Lett., 6, 291 (1970).
95. *Lubensky T.*, Phys. Rev., 2A, 2497 (1970).
96. *Hoyer W., Nolle A. W.*, Journ. Chem. Phys., 24, 803 (1956).
97. *Капустин А. П., Зверева Г. Е.*, Кристаллография, 10, 723 (1965).
98. *Капустин А. П., Мартьянова Л. И.*, Кристаллография, 16, 649 (1970).
99. *Muller M., Lüthi B., Stephen M. J.*, Phys. Rev. Lett., 28, 799 (1972).
100. *Eden D., Garland C., Williamson R.*, Journ. Chem. Phys., 58, 1861 (1973).
101. *Ландау Л. Д., Халатников И. М.*, ДАН, 96, 469 (1954).
102. *Lord A. E., Labes M.*, Phys. Rev. Lett., 25, 570 (1970).
103. *Lieberman E., Lee J., Moon F.*, Appl., Phys. Lett., 18, 280 (1971).
104. *Kemp K., Letcher S.*, Phys. Rev. Lett., 27, 1634 (1971).
105. *Jahnig F.*, Z. Phys., 258, 199 (1973).
106. *Jahnig F.*, Chem. Phys. Lett., 23, 262 (1973).
107. *Jahnig F.*, Z. Phys., 258, 199 (1974).
108. *Yun G., Frederikson G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 12, 73 (1970).
109. *Blinc R., Dimic V., Pirš J., Vilfan M., Zupančič I.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 14, 97 (1971).
110. *Murphy J. A., Doane J. W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 13, 93 (1971).

111. *Janik J. A., Janik J. M., Otnes K., Riste T.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **15**, 189 (1971).
112. *Blinc R., Pirš J., Zupančič I.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 546 (1973).
113. *Franklin W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **14**, 227 (1971).
114. *Svedberg T.*, Kolloidzeitschrift, 22, 68 (1918).
115. *Heilmeier G., Zanoni L., Barton L.*, IEEE Trans. electr. devices, **ED-17**, 22 (1970).
116. *Koelman H., Van Boxtel A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **7**, 395 (1969).
117. *Briere G., Gaspard F., Herino R.*, Chem. Phys. Lett., 9, 285 (1971).
118. *Briere G., Herino R., Mondon F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **19**, 157 (1972).
119. *Galerne J., Durand G., Veyssie M.*, Phys. Rev., **6A**, 484 (1972).
120. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, «Наука», М., 1964.
121. *De Gennes P. G.*, Comm. Solid State Phys., 3, 148 (1971).
122. *Imura, Okano*, Japan Journ. Appl. Phys., **11**, 440 (1972).
123. *Цветков В. Н.*, Acta phys.-chim. USSR, **19**, 86 (1944).
124. *Litster J. D., Stinson T. W.*, Journ. Appl. Phys., **41**, 996 (1970).
125. *Litster J. D., Stinson T. W.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 503 (1970).
126. *Litster J. D.*, в книге: Critical phenomena, ed. Mills R. E., McGraw-Hill, **1971**, p. 394.
127. *Martinoty P., De Beauvais F., Candau S.*, Phys. Rev. Lett., **27**, 1123 (1971).
128. *Prost J., Lalanne B.*, Phys. Rev., 8, 2090 (1973).
129. *Wong W., Shen Y.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 895 (1973).
130. *Wong W., Shen Y.*, Physica, 59, 2068 (1973).
131. *De Gennes P. G.*, Phys. Lett., **30A**, 454 (1969).
132. *De Gennes P. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **12**, 193 (1971).
133. *Stephen M. J.*, Phys. Rev., **2A**, 1558 (1970).
134. *Jahnig F., Schmidt M.*, Ann. Phys., 71, 129 (1971).
135. *Gahwiller J.*, Phys. Rev. Lett., 28, 1554 (1972).
136. *Gasparoux H., Prost J.*, Phys. Lett., **36A**, 255 (1971).
137. *Pieranski P., Dubois Violette E., Guyon E.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 736 (1973).
138. *Pieranski P., Guyon E., Dubois Violette E.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **26**, 193 (1974).
139. *Blinc R., Hogenboom D., O'Reilly D., Peterson E.*, Phys. Rev. Lett. **23**, 969 (1969).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

140*. *Аэро Э. Л., Булыгин А. Н.*, ФТТ, **13**, 1701 (1971).
141*. *Аэро Э. Л., Булыгин А. Н.*, ПММ, 35, 879 (1971).
142*. *Немцов В. Б.*, ТМФ, **25**, 118 (1975).
143*. *Пикин С. А., Чигринов В. Г.*, ЖЭТФ, **67**, 2280 (1974).
144*. *Waltermann Th., Fischer F.*, Z. Naturforsch., **A30**, 519 (1975).
145*. *Currie P. K.*, Solid State Comm., **12**, 31 (1973).
146*. *Пикин С. А.*, ЖЭТФ, **65**, 2495 (1973).
147*. *Cladis P. E., Torza S.*, Phys. Rev. Lett., 35, 1283 (1975).
148*. *Кац Е. И.*, ЖЭТФ, **65**, 324 (1973).
149*. *Цветков В. Н., Коломиец И. П., Рюмцев Е. И., Алиев Ф. М.*, ДАН, **209**, 1074 (1973).
150*. *Guyon E., Pieranski P.*, Physica, **73**, 184 (1974).
151*. *Пикин С. А.*, ЖЭТФ, **60**, 1185 (1971).
152*. *Пикин С. А.*, ЖЭТФ, **61**, 2133 (1971).
153*. *Пикин С. А., Штольберг А. А.*, Кристаллография, **18**, 445 (1973).
154*. *Капустин А. П., Трофимов А. Н., Чувыров А. Н.*, Кристаллография, 16, 833 (1971).
155*. *Wright J. J., Dawson J. F.*, Phys. Lett., 43A, 145 (1973).

156*. *Bolomey P. H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 29, 103 (1974).
157*. *Kai S.*, *Yoshitsume N.*, *Hirakawa K.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **38**, 1789 (1975).
158*. *Kai S.*, *Yamagushi K.*, *Hirakawa K.*, Japan Journ. Appl. Phys., **14**, 1385 (1975).
159*. *Berman A. L.*, *Gelerinter E.*, *De Vries A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 33, 55 (1976).
160*. *Tsuchiya H.*, *Nakamura K.*, Mol. Cryst. Liquid. Cryst., 29, 89 (1974).
161*. *Пикин С. А.*, *Инденбом В. Л.*, Кристаллография, **20**, 1127 (1975).
162*. *Pikin S.*, *Ryschenkow G.*, *Urbach W.*, Journ. Phys. (Fr.), 37, 241 (1976).
163*. *Вистинь Л. К.*, ДАН, 194, 1318 (1970).
164*. *Пикин С. А.*, ЖЭТФ, 63, 1115 (1972).
165*. *Барник М. И.*, *Блинов Л. М.*, *Гребенкин М. Ф.*, *Пикин С. А.*, *Чигринов В. Г.*, ЖЭТФ, **69**, 1080 (1975).
166*. *Барник М. И.*, *Блинов Л. М.*, *Гребенкин М. Ф.*, *Пикин С. А.*, *Чигринов В. Г.*, Phys. Lett., **51A**, 175 (1975).
167*. *Penz P. A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 23, 1 (1973).
168*. *Takase A.*, *Sakagami S.*, *Nakamizo M.*, Japan Journ. Appl. Phys., **14**, 228 (1975).
169*. *Kerllenvich B.*, *Coche A.*, Electr. Lett., **11**, 421 (1975).
170*. *Bolomey P. H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **31**, 145 (1975).
171*. *Чистяков И. Г.*, *Вистинь Л. К.*, Кристаллография, 19, 195 (1974).
172*. *Miyakawa K.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 39, 628 (1975).
173*. *Moller H. B.*, *Riste T.*, Phys. Rev. Lett., 34, 996 (1975).
174*. *Papneix J. P.*, *Chapoton A.*, *Constant E.*, Journ. Phys. (Fr.) 36, 1143 (1975).
175*. *Blinc R.*, *Vilfan M.*, *Rutar V.*, Solid State Comm., **17**, 171 (1975).
176*. *Wolfel W.*, *Hoack F.*, *Stohrer M.*, Z. Naturforsch., **A30**, 437 (1975).
177*. *Капустин А. П.*, Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов, «Наука», М., 1973.
178*. *Капустина О. А.*, Акустический журнал, 20, 1 (1974).
179*. *Topler J.*, *Alefeld B.*, *Springer T.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **26**, 297 (1974).
180*. *Cviki B.*, *Copic M.*, *Dimic V.*, *Doane J. W.*, *Franklin W.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, 441 (1975).
181*. *Leadbetter A. J.*, *Temme F. P.*, *Heidemann A.*, *Howells W. S.*, Chem. Phys. Lett., **34**, 363 (1975).
182*. *Monroe S. E.*, *Wetseb G. S.*, *Woodard M. R.*, *Lowry B. A.*, Journ. Chem. Phys., **63**, 5139 (1975).
183*. *Nagai S.*, *Martinoty P.*, *Candau S.*, Journ. Phys. (Fr.), **37**, 769 (1976).
184*. *Kiry F.*, *Martinoty P.*, Journ, Phys. (Fr.), **38**, 153 (1977).
185*. *Manneville P.*, *Dubois Violette E.*, Journ Phys. (Fr.), **37**, 285 (1976).
186*. *Тихомирова Н. А.*, *Гинзберг А. В.*, *Кирсанов Е. А.*, *Бобулев Ю. П.*, *Пикин С. А.*, *Адоменас Р. В.*, Письма в ЖЭТФ, **24**, 301 (1976).
187*. *Barret S. Gaspard F.*, *Herino R.*, *Mondon F.*, Journ. Appl. Phys., **47**, 2375, 2378 (1976).
188*. *Ukleja P.*, *Pirs J.*, *Doane J. W.*, Phys. Rev., **14A**, 414 (1976).
189*. *Clark N. A.*, *Liao Y.*, Journ. Chem. Phys., **62**, 4133 (1975).
190*. *Martinoty P.*, *Kiry F.*, *Nagai S.*, *Candau S.*, *Debeauvais F.*, Journ. Phys. (Fr.), 38, 159 (1977).

6

ХОЛЕСТЕРИКИ

Откуда вырываются эти ужасающие огненные вихри?

ДОН ЖУАН

6.1. Оптические свойства идеальных спиралей

6.1.1. Плоская текстура

Спиральное упорядочение, характерное для холестерической фазы, рассмотрено в гл. 1. В этом идеальном состоянии директор **n** (**r**) меняется в пространстве по закону

$$\left.\begin{aligned} n_x &= \cos\theta, \\ n_y &= \sin\theta, \\ n_z &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{6.1}$$

$$\theta = q_0 z + \text{const}, \tag{6.2}$$

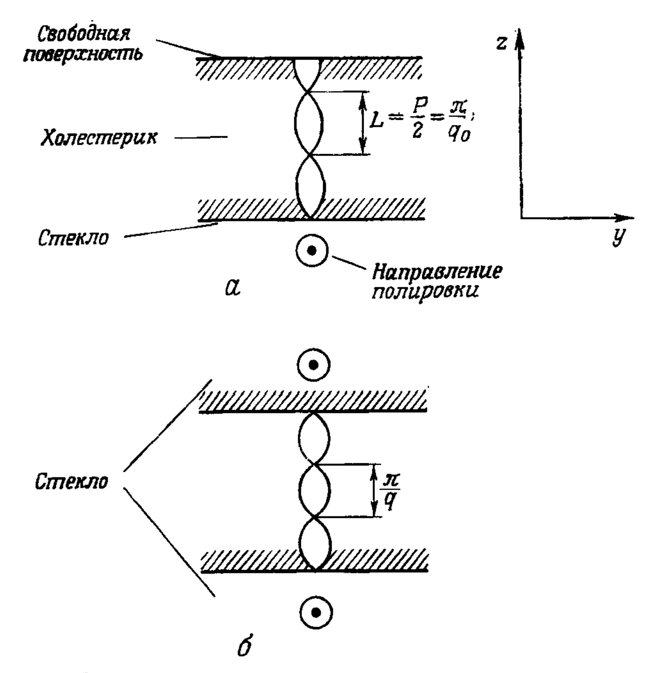
причем ось спирали мы направили вдоль z. Монокристалл холестерика, который описывается уравнениями (6.1) и (6.2), обычно можно получить в тонких слоях (толщиной $d \sim 100$ мкм), если граничные условия на обеих сторонах слоя *тангенциальные*. Эта конфигурация показана на фиг. 6.1. Она обычно называется *плоской текстурой* или *текстурой Гранжана* и образуется в следующих типичных случаях:

1) Между полированной стеклянной поверхностью и свободной поверхностью. На стеклянной поверхности ($z = 0$) угол θ (0) определяется направлением полировки. На свободной поверхности ($z = d$) угол θ (d) произвольный.

2) Между двумя полированными стеклянными поверхностями или в зазоре между двумя поверхностями расщепленного листочка слюды. Здесь фиксированы оба угла θ (0) и θ(d). Вообще говоря, спираль должна слегка изменить свой шаг, чтобы полностью удовлетворить этим граничным условиям: волновой вектор q' в уравнении (6.2) теперь отличается от q_0:

$$q'd = \theta(d) - \theta(0) + n\pi,$$

где n — целое число. Величина n выбирается так, чтобы минимизировать энергию искажения, т. е. чтобы минимизировать $|q' - q_0|$.



Фиг. 6.1. Плоская текстура холестериков.

Директор всюду горизонтален. *а* — спираль имеет оптимальный шаг; *б* — шаг изменяется под влиянием граничных условий.

Вкратце напомним обозначения. Номинальный шаг P спиральной структуры равен $2\pi/q_0$, однако, поскольку состояния $\mathbf{n}$ и $(-\mathbf{n})$ неразличимы, интервал периодичности вдоль z равен $L = P/2 = \pi/q_0$.

Мы должны также помнить о знаке: если система координат (xyz), использованная в уравнении (6.1),— правая система и если волновой вектор q_0 положителен, мы имеем дело с правой спиралью. Она найдена, например, в холестерилхлориде. Если q_0 отрицательно, спираль левая: большинство алифатических эфиров холестерина принадлежит к этому классу.

6.1.2. Брэгговские отражения

Пусть луч света с угловой частотой ω распространяется параллельно оси спирали z. В нулевом приближении можно считать холестерик почти изотропной средой с некоторым средним показателем преломления $\bar{n}$. Оптическая длина волны в среде равна

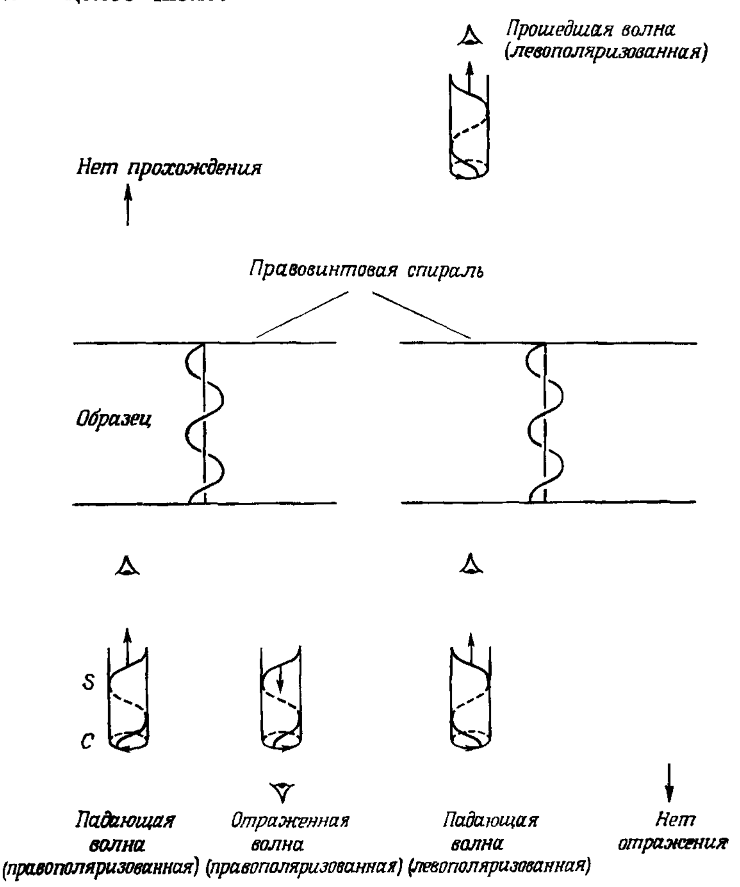
$$\lambda = \frac{2\pi c}{\bar{n}\omega}. \qquad (6.3)$$

Можно описать луч с помощью волнового вектора k_0, направленного по z и равного по величине $\omega\bar{n}/c$. Мы будем использовать оба обозначения.

В следующем приближении мы замечаем, что среда не вполне изотропна: оптические свойства модулированы с пространственным периодом $L = \pi/q_0$. Это может в принципе привести к брэгговским отражениям, если

$$2L = m\lambda, \tag{6.4}$$

где m — целое число.



Фиг. 6.2. Брэгговское отражение и прохождение в слое плоской текстуры.

Цилиндры со спиралями S представляют собой «моментальные снимки» электрического поля **E**, связанного с одной волной. Вертикальные стрелки указывают направление распространения света. Кружки C показывают направление вращения **E** с точки зрения наблюдателя в фиксированной точке пространства. Отраженная волна, испускаемая образцом, представляет собой изображение холестерической спирали, перемещенное вниз. Исследование соответствующей спроектированной кривой C показывает, что волна поляризована *вправо*.

Экспериментально наблюдается *одно* брэгговское отражение ($m = 1$). Отражения высших порядков для нормального падения запрещены. Замечательны также поляризационные характеристики волн [1]:

1. Отраженный свет поляризован по кругу. В любой момент t картина электрического поля в отраженной волне представляет собой спираль, идентичную по форме спирали холестерика (фиг. 6.2, слева).

2. Если мы разложим падающую волну на две компоненты с противоположными круговыми поляризациями, то обнаружим, что сильно отражается только одна компонента — та, для которой мгновенная картина электрического поля по форме также совпадает со спиралью холестерика. Другая компонента проходит сквозь слой без сколько-нибудь заметного отражения. Эти особенности также показаны на фиг. 6.2.

Все эти свойства можно записать, используя амплитуду рассеяния α, введенную в гл. 3 [см. (3.81)]:

$$\alpha = \mathbf{f}\cdot\varepsilon(q)\cdot\mathbf{i}, \qquad (6.5)$$

где $\mathbf{f}$ и $\mathbf{i}$ представляют поляризации отраженной волны с волновым вектором $\mathbf{k}_1$ и падающей волны с волновым вектором $\mathbf{k}_0$; $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ — волновой вектор рассеяния, а $\varepsilon(\mathbf{q})$ — фурье-компонента тензора диэлектрической проницаемости. В данном случае все три вектора $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{q}$ параллельны z. Как было показано в гл. 1, локально в каждой точке $\mathbf{r}$ холестерик ведет себя как одноосное вещество: тензор диэлектрической проницаемости можно записать, таким образом, в виде

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \varepsilon_\perp\delta_{\alpha\beta} + (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)\, n_\alpha(\mathbf{r})\, n_\beta(\mathbf{r}). \qquad (6.6)$$

Используя уравнения (6.1) для $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, можно вычислить $\varepsilon(\mathbf{r})$ и затем $\varepsilon(\mathbf{q})$. Для $q \neq 0$ постоянное слагаемое, подобное $\varepsilon_\perp$, не дает вклада. Чтобы проиллюстрировать ход вычислений, обсудим компоненту (xx) тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{xx}(q) = \varepsilon_a \int d\mathbf{r}\, \cos^2(q_0 z)\, e^{iqz}, \qquad (6.7)$$

где $\varepsilon_a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$.
Записывая

$$\cos^2(q_0 z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\left(e^{2iq_0 z} + e^{-2iq_0 z}\right)$$

и снова исключая постоянное слагаемое, мы видим, что интеграл в уравнении (6.7) равен нулю, если только не выполняется равенство $q = \pm 2q_0$. Положим $q_0 > 0$ (правая спираль). Тогда случай $q = -2q_0$ соответствует $k_1 > k_0$ и запрещен, поскольку частота рассеянной волны должна совпадать с ω.

Интерес представляет случай, когда $q = 2q_0$, соответствующий $k_0 = -k_1 = q_0$. Читатель может проверить, что это условие идентично условию, описываемому уравнением (6.4) при $m = 1$. Тогда

$$\varepsilon_{xx}(2q_0) = \frac{1}{4}\varepsilon_a V,$$

где V — объем образца.

С помощью аналогичных вычислений получаются другие компоненты $\varepsilon\,(2q_0)$. Отличные от нуля компоненты соответствуют поляризации в плоскости (xy), и получающаяся матрица 2×2 имеет вид

$$\hat{\varepsilon}\,(2q_0) = \frac{1}{4}\varepsilon_a V\hat{M}, \tag{6.8}$$

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{pmatrix}.$$

Опуская постоянный множитель, получаем связь поляризации отраженной волны $\mathbf{f}$ с поляризацией падающей волны $\mathbf{i}$:

$$\begin{pmatrix} f_x \\ f_y \end{pmatrix} = \hat{M}\begin{pmatrix} i_x \\ i_y \end{pmatrix}$$

или, более подробно,

$$\begin{aligned} f_x &= i_x + ii_y, \\ f_y &= ii_x - i_y. \end{aligned} \tag{6.9}$$

Мы видим, что $f_y = +if_x$, т. е. отраженный свет поляризован по кругу. В одном случае мы *не* получаем отраженной волны, — когда $i_y = ii_x$, что определяет проходящую волну на фиг. 6.2.

С помощью матрицы амплитуд $\hat{M}$ можно также объяснить, почему запрещены брэгговские отражения в высших порядках.

Рассмотрим, например, отражение с $m = 2$, соответствующее $q = 4q_0$. Его можно получить путем рассеяния из начального состояния k_0 в виртуальное фотонное состояние $k_0 - 2q_0$ с последующим рассеянием из $k_0 - 2q_0$ в $k_0 - 4q_0$. Матрица амплитуд для этого процесса пропорциональна $\hat{M}^2$. Однако с помощью уравнения (6.8) легко проверить, что $\hat{M}^2 = 0$. Доказательство можно распространить на процессы высших порядков, включающие более чем один виртуальный фотон, а также на бóльшие значения m. Для нормального падения запрещены все высшие брэгговские отражения.

Обсудим теперь кратко случай наклонного падения. Здесь мы получаем отражение при выполнении геометрического условия

$$2L\cos r = m\lambda, \tag{6.10}$$

где r — угол преломления луча в слое, связанный с углом падения i соотношением $\sin i = \bar{n} \sin r$. Основные отличия от нормального падения следующие [2]:

1) наблюдаются все порядки ($m = 1, 2, 3, \ldots$);
2) поляризация становится эллиптической.

Детальное обсуждение наклонного распространения и отражения требует трудоемких численных расчетов [2—4] [1]. Свойство 1 в общем виде можно пояснить следующим образом, рассмотрев в качестве примера второе отражение $m = 2$. Промежуточный фотон с волновым вектором $\mathbf{k}_0 - 2\mathbf{q}_0$ падает наклонно, а соответствующие векторы поляризации не лежат в плоскости (xy). В амплитуду рассеяния вносит вклад только их проекция на эту плоскость, и это усложнение математически описывается некоторым оператором проектирования $\hat{\mathbf{P}}$. Амплитуда второго порядка пропорциональна $\tilde{M}\hat{P}\tilde{M}$ и, вообще говоря, не исчезает.

6.1.3. Пропускание света на произвольных длинах волн (нормальное падение)

6.1.3.1. Предел Могена

Холестерик с большим регулируемым шагом спирали P легко получается при растворении оптически активного вещества в матрице нематика. В таких разбавленных растворах P обычно лежит в пределах 10—50 мкм и оказывается много больше, чем длина волны видимого света λ. В этом пределе оптические свойства сравнительно просты, и впервые они осуждались Могеном [5] в 1911 г. в связи с механическим кручением нематиков.

Тонкий слой, соответствующий интервалу z, $z + dz$ в образце, толщина которого мала по сравнению с P, но велика по сравнению с λ, ведет себя как одноосный слой с оптической осью $\mathbf{n}$. Собственные моды в слое линейно поляризованы. Одна мода вдоль $\mathbf{n}$ с необыкновенным показателем преломления $n_e = (\varepsilon_\parallel)^{1/2}$ и другая мода, перпендикулярная $\mathbf{n}$, с показателем преломления $n_o = (\varepsilon_\perp)^{1/2}$. Более подробно структуру этих двух мод можно записать в виде

$$\text{мода «e»} \begin{cases} E_x = \cos\theta \cos[\omega\{(zn_e/c) - t\}], \\ E_y = \sin\theta \cos[\omega\{(zn_e/c) - t\}]; \end{cases}$$
$$\text{мода «o»} \begin{cases} E_x = \sin\theta \cos[\omega\{(zn_o/c) - t\}], \\ E_y = -\cos\theta \cos[\omega\{(zn_o/c) - t\}], \end{cases} \qquad (6.11)$$

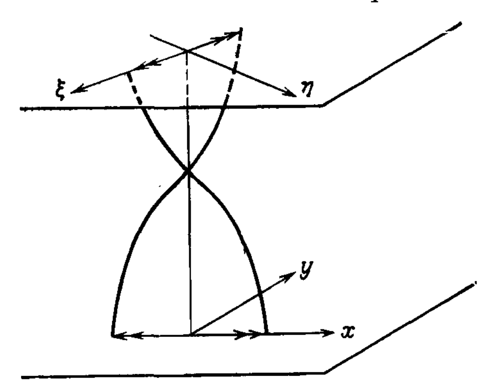
где $\mathbf{n} = (\cos\theta, \sin\theta, 0)$.

---

[1]) См. также [95*, 96*].— *Прим. ред.*

Рассмотрим теперь весь образец; оптические оси последовательных слоев несколько различаются. Однако можно показать [1]), что в пределе $\lambda \ll P\,(n_e - n_o)$ уравнения (6.11) по-прежнему правильно описывают собственные моды.

Зная структуру мод, можно охарактеризовать пропускание света слоем (фиг. 6.3). Выберем ось x вдоль направления легкого ориентирования на нижней пластине [$\theta(0) = 0$]. Определим также две дополнительные оси (ξ, η) в плоскости слоя так, чтобы они совпадали с оптическими осями на верхнем конце слоя. Если



Фиг. 6.3. Определение локальных осей в закрученном нематике.

мы пускаем волну, поляризованную по x и входящую через нижнюю пластину, она выйдет при $z = d$ в виде линейной волны, поляризованной по ξ, с запаздыванием по фазе $\phi_e = \omega n_e d/c$. Аналогично входящая волна, поляризованная по y, выйдет, будучи поляризованной по η, с запаздыванием по фазе $\phi_o = \omega n_o d/c$. С другой стороны, падающая волна с произвольной линейной поляризацией

$$E_x(z=0) = \cos\alpha\cos(\omega t),$$
$$E_y(z=0) = \sin\alpha\cos(\omega t),$$

выходя, будет иметь вид

$$E_\xi(d) = \cos\alpha\cos(\omega t - \phi_e),$$
$$E_\eta(d) = \sin\alpha\cos(\omega t - \phi_o)$$

и из-за наличия разницы фаз $\phi_e - \phi_o$ будет, вообще говоря, эллиптической.

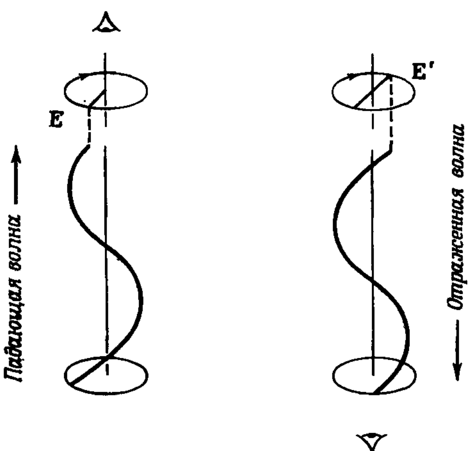
Этот простой «волноводный эффект», получаемый с падающими волнами, поляризованными вдоль x или y, дает удобный

[1]) Доказательство будет приведено в разд. 6.4.1.

оптический метод измерения полного угла кручения $\theta(d) - \theta(0)$. В некоторых случаях он представляет интерес для плоской текстуры, образованной между полированной стеклянной пластиной и свободной поверхностью, и дает возможность измерить шаг спирали P.

Замечание относительно знаков: если спираль холестерика правая и если $\theta(d) - \theta(0)$ мало, наблюдатель, измеряющий вращение плоскости поляризации для необыкновенной волны (угол





Фиг. 6.4. Отражение поляризованной по кругу волны от обычного зеркала. На поверхности зеркала отраженное поле E′ в точности противоположно падающему полю E. Сравните отраженную волну с отраженной волной на фиг. 6.2: они имеют противоположную круговую поляризацию.

между x и ξ), назовет вещество левовращающим (или, короче, левым) в соответствии с обычным правилом, принятым в оптике. Это показано на фиг. 6.4.

6.1.3.2. Оптическая активность

Предположим, что

$$\lambda > P(n_e - n_o); \qquad (6.12)$$

пока исключаем, однако, случай точного брэгговского отражения $\lambda = P$. Экспериментальные наблюдения показывают, что при нормальном падении света плоская текстура ведет себя как «оптически активная» среда. Это означает, что при заданной ча-

стоте ω две собственные моды, распространяющиеся вдоль $+z$, являются круговыми волнами с различными показателями преломления n_1, n_2.

Если на слой при $z = 0$ падает линейно поляризованная волна

$$E_x = \cos\alpha\cos\omega t,\quad E_y = \sin\alpha\cos\omega t \tag{6.13}$$

и если мы разложим ее по собственным модам, то найдем, что соответствующая выходящая волна (при $z = d$) также линейно поляризована, но повернута на угол

$$\psi = \frac{d\omega}{2c}\{n_1 - n_2\}. \tag{6.14}$$

Геометрически это подобно тому, что наблюдается в изотропной оптически активной жидкости (ИОАЖ), но порядки величин здесь резко различаются:

ИОАЖ $\quad \frac{\psi}{d} \sim 1$ град/см,

Холестерик $\quad \frac{\psi}{d} \sim 10^4$ град/см.

Зависимость оптического вращения ψ/d от длины волны света λ показана на фиг. 6.8. Отметим, в частности, сингулярность на брэгговской длине волны. Обзор данных по оптическому вращению можно найти в диссертации Кано [6] [1]).

6.1.4. Интерпретация

6.1.4.1. Предположения о локальных диэлектрических свойствах

Громадное оптическое вращение, наблюдаемое в холестериках, естественно, не является внутренним спектроскопическим свойством составляющих холестерик молекул, поскольку оно не имеет места в изотропной фазе [2]). Это вращение должно отражать свойства световых волн, распространяющихся в анизотропной среде с кручением. Вопрос исследовался многими авторами, и наиболее ясное и доступное изложение принадлежит де Ври [7] [3]).

Отправным является предположение о форме локального тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{r})$ в любой точке $\mathbf{r}$ жид-

---

[1]) См. также [86].

[2]) Зельдович [97*] указал на теоретическую возможность существования псевдоскалярного жидкого кристалла, состоящего из оптически неактивных молекул, который будет вращать плоскость поляризации света даже после исчезновения упорядочения направления.— *Прим. ред.*

[3]) Более раннее рассмотрение этого вопроса с тех же самых позиций см. в работах [5, 87].

кого холестерика. Пренебрегая слабым внутренним вращением, существующим в изотропной фазе, можно написать, что электрическая индукция $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ есть линейная функция электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в той же точке $\mathbf{r}$. Используя уравнение (6.6), получаем

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} = \varepsilon_\perp\mathbf{E} + \varepsilon_a\mathbf{n}(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E}), \tag{6.15}$$

где $\varepsilon_a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$.

Для волны, распространяющейся вдоль оси спирали z, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ находятся в плоскости (xy), и уравнение (6.15), содержащее два параметра $\varepsilon_\parallel$ и $\varepsilon_\perp$, представляет собой наиболее общую форму локальной связи. С другой стороны, для наклонного распространения уравнение (6.15) является приближенным соотношением. В каждой точке $\mathbf{r}$ среда считается *одноосной* (с осью $\mathbf{n}$), тогда как по своей симметрии она могла бы быть двуосной с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_\perp$, $\varepsilon_\parallel$ в плоскости (xy) и еще одной проницаемостью ε_{zz} вдоль оси спирали. Однако, как уже упоминалось в гл. 1, можно ожидать, что отклонение от одноосности $(\varepsilon_\perp - \varepsilon_{zz})$ будет порядка $(qa)^2 \sim 10^{-4}$, и во всех случаях это приближение, вероятно, прекрасно работает.

6.1.4.2. Уравнение распространения

Рассмотрим конкретный случай распространения вдоль оси z электромагнитной волны с частотой ω. Ненулевые компоненты поля будут иметь вид

$$\begin{aligned} E_x(zt) &= \mathrm{Re}\{E_x(z)\,e^{-i\omega t}\},\\ E_y(zt) &= \mathrm{Re}\{E_y(z)\,e^{-i\omega t}\}, \end{aligned} \tag{6.16}$$

где Re — действительная часть, и уравнения Максвелла сводятся к

$$-\frac{d^2}{dz^2}\begin{pmatrix}E_x\\E_y\end{pmatrix} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\hat{\varepsilon}(z)\begin{pmatrix}E_x\\E_y\end{pmatrix}. \tag{6.17}$$

Точный вид матрицы $\hat{\varepsilon}$ выводится из уравнений (6.15) и (6.1):

$$\hat{\varepsilon}(z) = \frac{\varepsilon_\parallel + \varepsilon_\perp}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix} + \frac{\varepsilon_a}{2}\begin{pmatrix}\cos 2q_0z & \sin 2q_0z\\ \sin 2q_0z & -\cos 2q_0z\end{pmatrix}. \tag{6.18}$$

Уравнение (6.17) не имеет в точности вида задачи на собственные значения. Однако здесь имеются некоторые упрощающие обстоятельства. Операторы в обеих частях не меняются при трансляции на расстояние L вдоль z. При этом справедлива теорема Блоха — Флоке [8]: можно найти полную систему решений, такую, что для каждого из них

$$\begin{pmatrix}E_x\\E_y\end{pmatrix}_{z+L} = \mathrm{const}\cdot\begin{pmatrix}E_x\\E_y\end{pmatrix}_z. \tag{6.19}$$

Здесь мы для удобства запишем постоянную в виде $-e^{ilL}$, причем знак минус выбран потому, что шаг спирали равен $P = 2L$. Волновой вектор l определяет рассматриваемые моды. Заметим, что l может быть действительным (распространяющаяся волна) или комплексным (затухающая волна).

6.1.4.3. Дисперсионное соотношение

Чтобы явно найти решения, удобно записать все поля в виде волн с круговой, а не линейной поляризацией. Для этого в качестве новых переменных нужно выбрать величины

$$E = E_x \pm iE_y.$$

Уравнение (6.17) тогда будет иметь вид

$$\begin{aligned} -\frac{d^2E^+}{dz^2} &= k_0^2E^+ + k_1^2 \exp(2iq_0z)\, E^-, \\ -\frac{d^2E^-}{dz^2} &= k_1^2 \exp(-2iq_0z)\, E^+ + k_0^2E^-, \end{aligned} \tag{6.20}$$

где мы положили

$$\begin{aligned} k_0^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\varepsilon_\parallel + \varepsilon_\perp}{2}, \\ k_1^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\varepsilon_a}{2}. \end{aligned} \tag{6.21}$$

Из уравнения (6.20) непосредственно находим вид волн

$$\begin{aligned} E^+ &= a \exp\{i(l+q_0)z\}, \\ E^- &= b \exp\{i(l-q_0)z\}, \end{aligned} \tag{6.22}$$

где a и b — две постоянные, связанные следующими соотношениями

$$\begin{aligned} \{(l+q_0)^2 - k_0^2\}\, a - k_1^2 b &= 0, \\ -k_1^2 a + \{(l-q_0)^2 - k_0^2\}\, b &= 0. \end{aligned} \tag{6.23}$$

Читатель может удостовериться, что решения (6.22) удовлетворяют теореме Блоха — Флоке [см. (6.19)].

Два уравнения (6.23) имеют нетривиальное решение только при обращении в нуль соответствующего детерминанта:

$$(-k_0^2 + l^2 + q_0^2)^2 - 4q_0^2l^2 - k_1^4 = 0. \tag{6.24}$$

Для данной частоты ω волновые векторы k_0 и k_1 фиксированы, и уравнение (6.24) дает четыре возможных значения l (действительных или комплексных). Соотношение между ω и l для действительных l называется *дисперсионным соотношением*. Оно показано на фиг. 6.5.

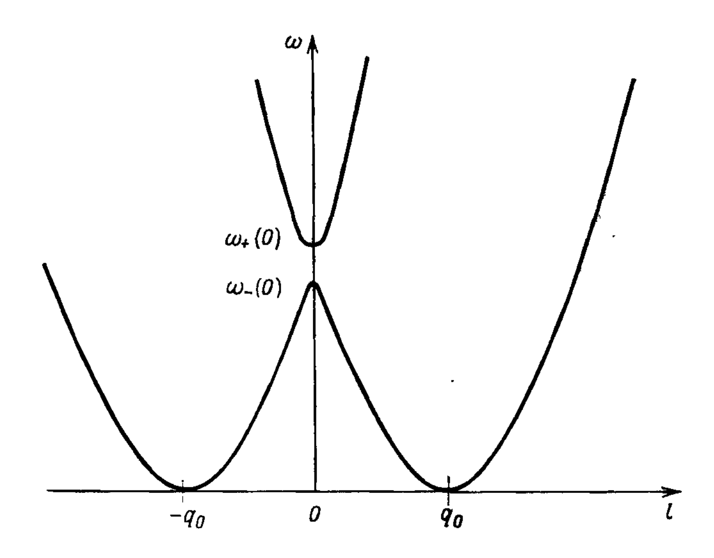
Имеются две различные ветви, которые мы назовем (+) и (—). Чтобы найти их, удобно рассмотреть сначала случай $l = 0$. Это даст

$$k_0^2 - q_0^2 = \pm k_1^2.$$

Возвращаясь к определениям k_0 и k_1 (6.21), получаем следующие частоты:

$$\begin{aligned} \omega_+(0) &= \frac{cq_0}{n_0}, \quad n_0 = \varepsilon_\perp^{1/2} = \text{Обыкновенный показатель преломления}, \\ \omega_-(0) &= \frac{cq_0}{n_e}, \quad n_e = \varepsilon_\parallel^{1/2} = \text{Необыкновенный показатель преломления}. \end{aligned} \tag{6.25}$$

Частота $\omega_+(0)$ соответствует случаю, когда $a = -b$. Из уравнения (6.22) видно, что это описывает волну с линейной поляризацией вдоль направления $\theta(z) + \frac{1}{2}\pi$ (обыкновенная ось). Аналогично $\omega_-(0)$ соответствует случаю, когда $a = b$, т. е. волне, линейно поляризованной вдоль локальной необыкновенной оси.



Фиг. 6.5. Соотношение между частотой и волновым вектором l для распространения электромагнитных мод в спирали холестерика.

Мода l, определенная уравнением (6.22), является когерентной суперпозицией двух плоских волн с волновыми векторами $l \pm q_0$.

6.1.4.4. Собственные моды для бегущих волн

Интервал $\omega_-(0) < \omega < \omega_+(0)$ будем называть частотной щелью. На время выберем значение ω вне этого интервала. Тогда, как видно из фиг. 6.5, у нас будет четыре действительных значения l, сгруппированных в две пары l_1, $-l_1$, l_2, $-l_2$. Если мы интересуемся волнами, которые движутся вдоль направления $(+z)$, то должны сохранить только корни с положительной групповой скоростью $v_g = \partial\omega/\partial l > 0$. Имеются два таких корня (см. фиг. 6.5), которые мы назовем l_1 и l_2 [1]).

Каждый из них определяет одну собственную моду. Моде (l_i) соответствует собственный вектор

$$\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix},$$

определенный с точностью до постоянного множителя.

В данном режиме (l действительное) из уравнений (6.23) получаем, что a и b могут быть выбраны действительными. Тогда, возвращаясь от волн (6.22) к реальным переменным равенств (6.16), можно видеть, что электрическое поле, связанное с собственными модами, эллиптически поляризовано, причем в каждой точке оси эллипса совпадают с локальными оптическими осями холестерика. Полезным параметром, описывающим эллипс, служит действительное число

$$\rho = \frac{-a+b}{a+b}.$$

Отношение осей эллипса равно $|\rho|$, а знак ρ определяет знак вращения колебаний в плоскости (xy) при фиксированном z и возрастающем t. Чтобы выразить ρ через l или ω, мы будем исходить из равенств (6.23), записанных в виде

$$\frac{a}{b} = \frac{k_1^2}{A} = \frac{B}{k_1^2}, \tag{6.26}$$

где

$$A = (l+q_0)^2 - k_0^2,$$
$$B = (l-q_0)^2 - k_0^2.$$

Тогда мы можем записать

$$\rho = \frac{-k_1^2+A}{k_1^2+A} = \frac{-B+k_1^2}{B+k_1^2} = \frac{-B+A}{B+A+2k_1^2} = \frac{-2lq_0}{k_0^2-l^2-q_0^2-k_1^2}. \tag{6.27}$$

---

[1]) Для определенности больший из двух корней назовем l_1.

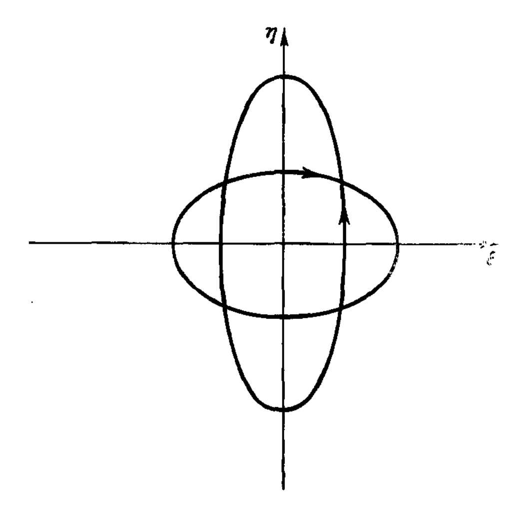
Уравнение (6.27) можно преобразовать, используя уравнение (6.24). Если мы определим положительную величину s^2 соотношением

$$s^2 = +\sqrt{(k_1^4 + 4q_0^2 l^2)}, \qquad (6.28)$$

получим

$$\rho = \frac{-2lq_0}{\pm s^2 - k_1^2}. \qquad (6.29)$$

Знак ($\pm$) в этом равенстве зависит от того, какая ветвь используется для ω (l) (фиг. 6.5). Общий вид двух эллипсов, связанных



Фиг. 6.6. Прецессионные эллипсы для электрического поля E (t) в одной фиксированной точке наблюдения.

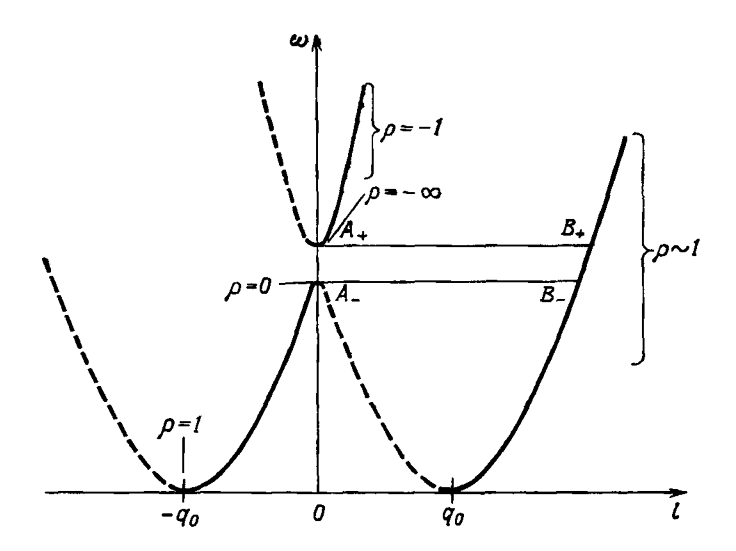
Две кривые соответствуют двум собственным модам с одной и той же частотой ω, но различными l. Заметим, что два эллипса имеют разное отношение осей.

с каждой частотой ω, показан на фиг. 6.6. Знак и величина ρ для различных ветвей, связанных с бегущими волнами (действительные l), показаны на фиг. 6.7.

Заметим, что отношение длинной оси к короткой *не одинаково* для двух эллипсов, связанных с одним значением ω. Это становится очевидным, если сравнить точки A_+ и B_+ [обе соответствуют $\omega = \omega_+ (0)$] на фиг. 6.7. В точке A_+ поляризация линейная, как указывалось в тексте после уравнения (6.25). В точке B_+, как можно видеть из уравнения (6.28), $s^2 \sim 2lq_0$ и $\rho \sim +1$, т. е. поляризация круговая.

Чтобы получить два эллипса одинаковой формы, отличающихся только поворотом на 90° в плоскости (xy), математически мы должны потребовать, чтобы $\rho_1\rho_2 = -1$. Это также можно записать как

$$a_1a_2 + b_1b_2 = 0.$$



Фиг. 6.7. Отношение осей эллипсов, связанных с различными модами.

Однако это равенство *не* выполняется. Собственные векторы $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ в уравнениях (6.23), принадлежащие одной частоте ω и различным l, *не* ортогональны. Это, в частности, подчеркивал Бийяр [3, 9].

6.1.4.5. «Волноводные» режимы

Из уравнений (6.28) и (6.29) видно, что структура мод существенно зависит от величины параметра

$$x = \frac{2q_0 l}{k_1^2}. \tag{6.30}$$

Рассмотрим вначале режимы, когда $x \ll 1$. Их можно получить двумя путями:

1) переходя к малым значениям l, т. е. в окрестности точек A_+ и A_- (фиг. 6.5);

2) переходя к очень большим значениям l; тогда $l \sim k_0$ и

$$x \sim \frac{2q_0 (n_e^2 + n_0^2)}{k_0 (n_e^2 - n_0^2)} \sim \frac{2q_0 n}{k_0 (n_e - n_0)}. \tag{6.31}$$

Критерий $x \ll 1$ — критерий для *предела Могена*

$$\lambda \ll (n_e - n_0) P.$$

В обоих случаях мы находим моду, связанную с ветвью (+), у которой $\rho \to \infty$ и которая представляет собой линейно-поляризованную *обыкновенную* волну, распространяющуюся вдоль оси спирали [1]). У моды (—) $\rho \to 0$; она представляет собой линейно-поляризованную *необыкновенную* волну, распространяющуюся аналогично. Эти выводы согласуются с нашими, приведенными выше замечаниями относительно краев щели (случай 1) и предела Могена (случай 2).

6.1.4.6. Режимы с круговой поляризацией

Во многих встречающихся на практике случаях два показателя преломления n_e и n_o отличаются слабо. Тогда k_1^2, согласно уравнению (6.21), становится малым, а параметр x, определенный соотношением (6.30), велик для большей части интересующих нас частот. Тогда

$$s^2 \to 2q_0 |l|$$

и, согласно (6.29), $\rho \to \pm 1$. В этом режиме собственные моды почти круговые в согласии с наблюдениями, описанными в разд. 6.1.4.3.

Действительно, все наиболее важные свойства можно вывести непосредственно из исходных уравнений (6.22) и (6.23). Если мы полностью пренебрежем k_1^2 (приближение нулевого порядка), из уравнения (6.23) найдем, что значения l будут равны

$$l_1 = k_0 + q_0 \quad \text{при} \quad a_1 = 0 \quad b_1 = 1,$$
$$l_2 = k_0 - q_0 \quad \text{при} \quad a_2 = 1 \quad b_2 = 0.$$

В следующем приближении из уравнения (6.24) мы находим

$$\begin{aligned} l_1 &= k_0 + q_0 + \frac{k_1^4}{8k_0 q_0 (k_0 + q_0)} + O(k_1^8), \\ l_2 &= k_0 - q_0 + \frac{k_1^4}{8k_0 q_0 (q_0 - k_0)} + O(k_1^8). \end{aligned} \tag{6.32}$$

Так как $a_1 \simeq 0$, мода 1 в соответствии с определением (6.22) является круговой волной с волновым вектором $l_1 - q_0$. Чтобы установить связь с обозначениями разд. 6.1.4.3, выразим этот волновой вектор через показатель преломления n_1:

$$l_1 - q_0 = \frac{\omega}{c} n_1. \tag{6.33}$$

Аналогично для моды 2 мы получаем круговую волну противоположного знака с волновым вектором

$$l_2 + q_0 = \frac{\omega}{c} n_2. \tag{6.34}$$

---

[1]) То есть такую, у которой поляризация всюду остается параллельной обыкновенной оси.

Оптическое вращение на единицу длины ψ/d получается тогда как полуразность этих двух волновых векторов [см. (6.14)]:

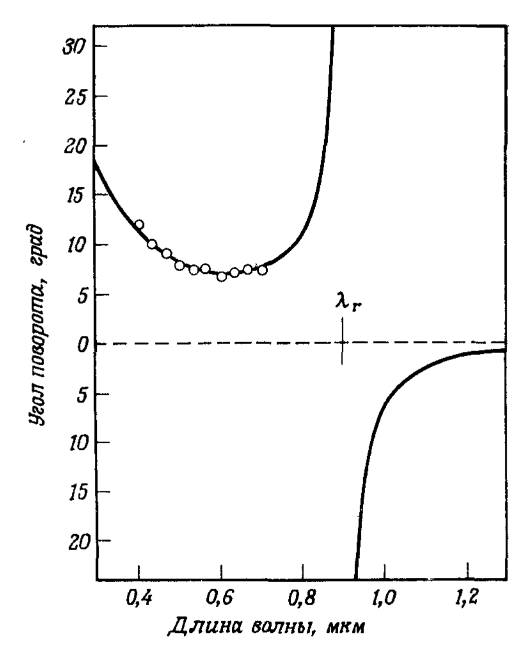
$$\frac{\psi}{d}=\frac{\omega}{2c}(n_1-n_2)=\frac{k_1^4}{8q_0(k_0^2-q_0^2)}. \qquad (6.35)$$

Эту формулу часто записывают, используя приведенную длину волны $\lambda' = \lambda/P = q_0/k_0$. Преобразуя k_1 с помощью равенств (6.21), получаем

$$\frac{\psi}{d}=\frac{q_0}{32}\left(\frac{n_e^2-n_0^2}{n_e^2+n_0^2}\right)^2\frac{1}{\lambda'^2(1-\lambda'^2)}. \qquad (6.36)$$

Уравнение (6.36) получил де Ври [7] [1]). Отметим следующие его особенности:

1. Очень большая величина вращения: для $\lambda' = 0{,}7$ и $(n_e^2 - n_0^2)/(n_e^2 + n_0^2) = 0{,}1$ получаем $\psi/d \sim 10^{-3}q_0$. Для шага спирали $P = 1$ мкм, соответствующего $q_0 = 6\cdot10^4$, мы ожидаем $\psi/d \sim 60$ рад/см, или 3500 град/см! Пример приведен на фиг. 6.8.



Фиг. 6.8. Оптическое вращение как функция длины волны для эфира холестерина.

Шаг спирали $P = 600$ нм. Средний показатель преломления $\bar{n} = 1{,}50$. Толщина образца 25,4 мкм. Теоретическая кривая была получена из формулы де Ври [см. (6.36)] в предположении $(n_e - n_0)/\bar{n} = 3{,}07\cdot10^{-2}$ [10].

2. «Аномальная дисперсия» с изменением знака при брэгговском отражении ($\lambda' = 1$). Конечно, обсуждая это свойство, мы

[1]) Случай, когда в холестерике распространяется электромагнитная волна большой интенсивности, рассмотрел Дмитриев [98*].— *Прим. ред.*

должны помнить, что в непосредственной близости от брэгговского отражения уравнение (6.36) становится несправедливым и «волноводный» режим нарушается. Это довольно хорошо согласуется с данными Матье [1].

3. Оптическое вращение на длинных волнах пропорционально P^3/λ^4.

4. На длинах волн $\lambda \ll P$ (но еще слишком больших, чтобы попасть в режим Могена) вращение становится пропорциональным P/λ^2. Этот режим детально исследовал Кано [6] в смесях с регулируемым шагом спирали.

6.1.4.7. Брэгговское отражение

Выберем теперь частоту ω внутри щели

$$\frac{cq_0}{n_e} < \omega < \frac{cq_0}{n_o}.$$

Мы видим из фиг. 6.5, что в этом случае уравнение (6.24) имеет только два действительных корня ($l = \pm l_1$). Два других корня чисто мнимые: $l = \pm ik$.

Рассмотрим теперь толстый слой ($d \to \infty$), на который снизу по нормали к поверхности падает световой луч с поляризацией $\mathbf{i}$ (i_x, i_y). При этом, вообще говоря, в слое возникнут две волны [1]:

1) Бегущая волна, амплитуда которой пропорциональна e^{il_1z}. Согласно соотношению (6.29), параметр ρ, связанный с этой волной, близок к $+1$ (для правой спирали). Волна поляризована по кругу, и знак вращения согласуется с фиг. 6.3.

2) Затухающая волна, амплитуда которой пропорциональна $\sim e^{-\varkappa z}$.

Путем подходящего выбора поляризации $\mathbf{i}$ ($\mathbf{i} = \mathbf{i}_R$) можно погасить бегущую компоненту волны. Это означает, что луч с поляризацией $\mathbf{i}_R$ полностью отражается. Мы приходим к заключению, что щель $[\omega_-(0), \omega_+(0)]$ соответствует области частот возможного брэгговского отражения.

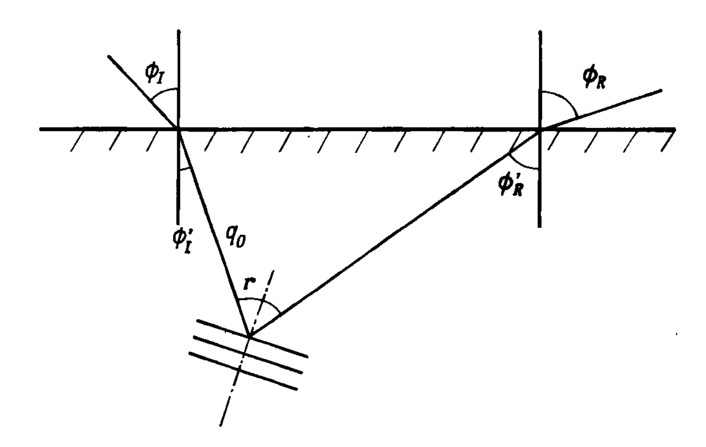
Легко убедиться, что это свойство согласуется с более элементарным рассмотрением в разд. 6.1.2 в соответствующем пределе, а именно при $n_e \to n_o$. Щель стягивается к одной частоте $\omega = cq_0/\bar{n}$. Соответствующая длина волны есть $\lambda = 2\pi c/\omega\bar{n} = 2\pi/q_0 = P$ в согласии с обычным условием Брэгга для отражений первого порядка.

---

[1]) Две другие волны соответствовали бы источникам света сверху от слоя.

6.1.5. Заключения и обобщения

Оптические свойства, наблюдаемые у плоской текстуры холестерика (брэгговское отражение и оптическое вращение), проявляются очень ярко. Если P соответствует длине волны в видимой области, образец в отраженном свете приобретает очень яркие цвета. Оптическое вращение при этом огромно. Все эти свойства казались совершенно загадочными в начале изучения физики жидких кристаллов. Они объясняются весьма точно диэлектрической моделью Могена, Озеена и де Ври — уравнениями (6.15), — включающей только две диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$[1]).



Фиг. 6.9. Брэгговское отражение в полидоменном образце холестерика.
Предполагается, что все лучи лежат в плоскости листа.

Мы умышленно опустили обсуждение наклонного падения в разд. 6.1.4. Этот случай сложен и немного добавляет к существу дела. Однако он важен по следующим причинам:

1. Только при наклонном падении можно проверить справедливость уравнений (6.15) для всех направлений электрического поля. Полное сравнение между данными оптических измерений и теоретическими вычислениями, основанными на этих уравнениях для наклонных волн, было выполнено на смесях холестериков Берреманом и Шеффером [2]. Согласие оказалось превосходным и однозначно показало, что жидкий холестерик является *локально одноосным*.

---

[1]) В этой модели учёт отражения на границе стекло — холестерик проведен в [99*], а учет диэлектрических границ в общем случае — в [100*, 119*]. Другая модель рассмотрена в [120*]. — *Прим. ред.*

2. Наклонные брэгговские отражения часто важны на практике, особенно если мы имеем дело с полидоменной, а не с монодоменной плоской текстурой. Этот случай экспериментально исследовал Фергасон [11—13]. Типичное расположение показано на фиг. 6.9. Луч падает на образец под некоторым углом ϕ_I, преломляется под углом ϕ_I' и распространяется в образце до некоторого домена с осью спирали $\mathbf{q}_0$, где испытывает брэгговское отражение. Ограничимся случаем, когда $\mathbf{q}_0$ находится в плоскости падения. Тогда *выходящий луч также будет в этой плоскости* и будет характеризоваться углами ϕ_R', ϕ_R. Обозначая через r угол между лучом непосредственно перед брэгговским отражением и $\mathbf{q}_0$, можно написать в первом приближении условие (6.10):

$$P \cos r = m\lambda = m\lambda_v/\bar{n}, \qquad (6.37)$$

где λ_v — длина волны в вакууме, $\bar{n}$ — средний показатель преломления; мы предположили, что $|n_e - n_o| \ll \bar{n}$. Далее, из фиг. 6.9 следуют равенства

$$\begin{aligned} 2r &= \phi_I' + \phi_R', \\ \sin\phi_I &= \bar{n}\sin\phi_I', \\ \sin\phi_R &= \bar{n}\sin\phi_R'. \end{aligned} \qquad (6.38)$$

Исключая все внутренние углы из уравнений (6.37) и (6.38), находим [11]

$$\lambda_v = \frac{P\bar{n}}{m}\cos\left\{\frac{1}{2}\arcsin\left(\frac{\sin\phi_I}{\bar{n}}\right) + \frac{1}{2}\arcsin\left(\frac{\sin\phi_R}{\bar{n}}\right)\right\}. \qquad (6.39)$$

Это соотношение позволяет очень просто измерить P в полидоменных образцах. Оно ограничено случаями малого двулучепреломления. При большом двулучепреломлении множественные отражения становятся важными и измерения будут менее точными.

6.2. Факторы, влияющие на шаг спирали

Из обсуждения в разд. 6.1 мы видели, что оптические свойства холестерического вещества часто критически зависят от значения шага P. В настоящем разделе мы перечислим несколько типичных факторов, которые можно использовать для измерения P и которые приводят, таким образом, к различным интересным приложениям.

6.2.1. Физико-химические факторы

6.2.1.1. Температура

У большинства производных холестерина P — *падающая* функция температуры [1]):

$$\frac{dP(T)}{dT} < 0.$$

Характерная кривая для $P(T)$ была показана на фиг. 1.5. Часто dP/dT удивительно велико. Как можно видеть из фиг. 1.5 для холестерилнонаноата, в некотором интервале температур вблизи 74,6° С можно достичь величины

$$\frac{1}{P}\left|\frac{dP}{dT}\right| \sim 100 \text{ град}^{-1}.$$

Эти гигантские температурные изменения наблюдали, в частности, Фергасон и др. [11, 12]. Природа их пока еще не совсем ясна. Увеличение P при уменьшении T может быть следствием установления ближнего порядка смектического типа. Большинство применяющихся веществ при более низких температурах имеет смектические фазы, и смектическое упорядочение с равноотстоящими плоскостями совместимо с кручением [14] [2]).

На практике изменение P приводит к изменению цвета, если брэгговское отражение попадает в видимую область спектра. Длину волны отраженного света и температурный интервал, соответствующий максимальной чувствительности, можно подбирать путем приготовления подходящих многокомпонентных смесей [15]. Это приводит к ряду замечательных приложений [16—18]:

1. *Измерение температур поверхностей.* Исследуемая поверхность покрывается тонкой пленкой холестерика. Любая разность температур между двумя точками поверхности проявляется как разница в окраске. Это используется в медицине (диагностика опухолей и т. д. [19—21]), а также при различных промышленных испытаниях (микроэлектронных цепей, крыльев самолетов т. д.).

2. *Преобразование инфракрасного изображения в видимое.* Инфракрасное изображение фокусируется на пленку холестерика. В облучаемой области пленки выделяется некоторое количество тепла, температура поднимается и шаг спирали уменьшается. Локальное изменение шага спирали P зондируется источником видимого света и наблюдается либо на отражение, либо на пропускание.

---

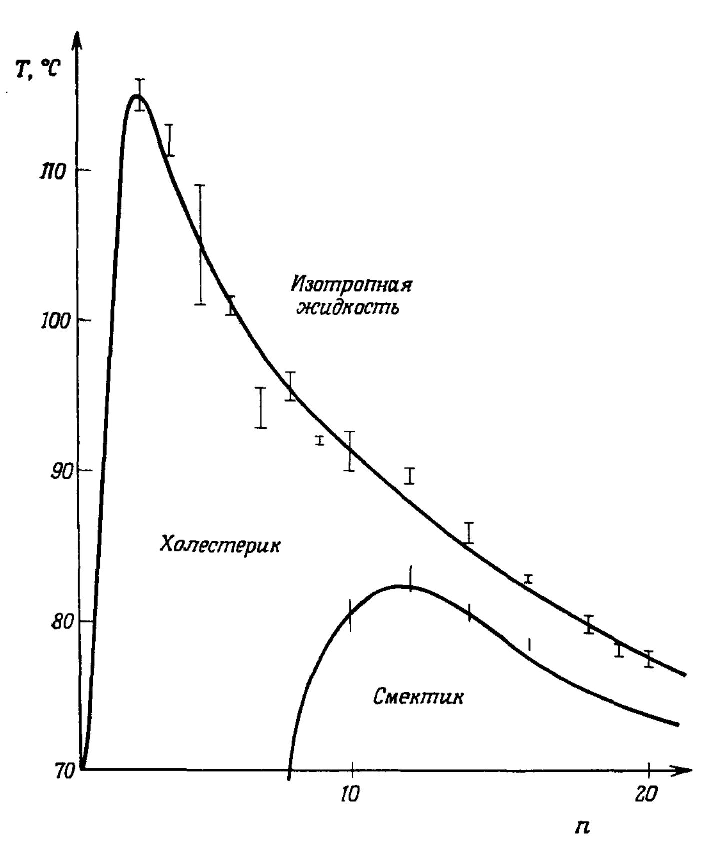
[1]) У некоторых соединений, например у холестерил-2-(-этоксиэтокси) этилкарбоната, шаг спирали возрастает с ростом температуры [101*].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [102*].— *Прим. ред.*

Эта методика оказалась полезной для визуализации излучения инфракрасных лазеров [22, 23] и применялась также при изучении распределения СВЧ излучения [24].

6.2.1.2. Химический состав

Температурный интервал существования холестерической фазы, величина и даже знак кручения спирали q_0 сильно меняются при переходе от одного холестерического соединения к другому. Температурные интервалы для алифатических эфиров холестерина приведены на фиг. 6.10. Это сразу заставляет предполагать, что свойства *смесей* могут легко изменяться при изменении компонентов. Некоторые примеры будут обсуждаться ниже.



Фиг. 6.10. Мезоморфизм алифатических эфиров холестерина [25].
n — число атомов углерода в жирной кислоте.

1. *Разбавленные растворы в матрице нематика.* Если в нематике растворено оптически активное вещество малой концентрации c, это приводит к появлению холестерической фазы с большим шагом спирали P. В пределе высоких разбавлений P обратно пропорционально c [26, 27]:

$$Pc = \text{const}. \tag{6.40}$$

Микроскопическая интерпретация этого закона с помощью дальнодействующих искажений в нематике, вызванных отдельной молекулой растворенного вещества, приведена ниже в задаче. Результат удобно записать в виде

$$q_0 = \frac{2\pi}{P} = +4\pi\beta c, \tag{6.41}$$

где c — число молекул растворенного вещества на 1 см^3, β — постоянная (размерности площади), зависящая от природы растворителя и растворенного вещества. Мы будем называть β «микроскопической силой кручения» растворенного вещества.

Если мы выберем определенный растворитель — нематик N, то можем измерить величину и знак микроскопической силы кручения всех хиральных молекул, растворимых в N. Такие исследования проводились с двумя группами растворителей N:

а) обычные нематики с двумя бензольными кольцами, такие, как ПАА или МББА;

б) специальные холестерические смеси с точной компенсацией. Рассмотрим, например, смесь 1,75 : 1,00 холестерилхлорида с холестерилмиристатом при 40° С. Чистый хлорид правовращающий ($q_0 > 0$), а чистый миристат левовращающий ($q_0 < 0$). У этой конкретной смеси $q_0 = 0$, т. е. она является нематиком. Ее использовали Бесслер и Лабес [28] [1]) в качестве стандартного растворителя. Типичные результаты в несколько иных обозначениях приведены в табл. 6.1.

Преимущество такой смеси состоит в использовании в растворителе скелета холестерина, что точно соответствует условиям для исследования сил кручения производных холестерина. Очевидный недостаток — это то, что смесь можно использовать только при одной температуре. Если температура изменится, точной компенсации уже не будет.

Задача. **Рассчитать шаг спирали разбавленного раствора холестерика в нематической фазе путем суперпозиции отдельных искажений.**

Решение. Нашим исходным пунктом будет обсуждение искажений вокруг плавающего в нематике объекта (задача на стр. 139, гл. 3). В одноконстантном приближении мы нашли, что локальное вращение $\boldsymbol{\omega}$ на больших расстояниях $\mathbf{r}$ от объекта имеет вид

$$\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\alpha}\frac{1}{r} + \boldsymbol{\beta}\cdot\nabla\left(\frac{1}{r}\right),$$

---

[1]) См. также [88].

Таблица 6.1

Микроскопическая сила кручения P_t различных растворенных веществ в компенсированной смеси холестерилхлорида с холестерилмиристатом при 40° С

P_t определяется соотношением $c_W P P_t = 1$,
где c_W — весовая концентрация растворенного вещества,
а P — наблюдаемый шаг спирали [28]

Соединение	Число атомов углерода в боковой цепи	P_t
Холестерин	0	+2,0
Холестерилхлорид	0	+2,96
Холестерилформиат	1	—0,67
Холестерилацетат	2	—1,2
Холестерилпропионат	3	—3,22
Холестерилбутират	4	—3,45
Холестерилвалерат	5	—4,45
Холестерилкапроат	6	—4,70
Холестерилмиристат	14	—7,45

где $\boldsymbol{\alpha}$ — вектор, а $\boldsymbol{\beta}$ — диада, причем оба зависят от ориентации и формы объекта. Как мы видели в гл. 3, в отсутствие специфического момента кручения, действующего на объект, вектор $\boldsymbol{\alpha}$ исчезает. Диада $\boldsymbol{\beta}$ должна быть четной функцией первоначального директора $\mathbf{n}_0$ и, таким образом, имеет общий вид[1]

$$\boldsymbol{\beta} = -\beta + \beta_1 \mathbf{n}_0 : \mathbf{n}_0.$$

Однако второе слагаемое дает только вращение вокруг $\mathbf{n}_0$, что практически не приводит к каким-либо изменениям. Тогда остается

$$\boldsymbol{\omega} = -\beta \nabla \left(\frac{1}{r}\right) = \beta \frac{\mathbf{r}}{r^3}.$$

Заметим, что $\boldsymbol{\omega}$ — аксиальный вектор, а $\nabla(1/r)$ — полярный вектор. Тогда β — это псевдоскаляр, и он отличен от нуля, только если примесь отличается от своего зеркального изображения. Величина β имеет размерность площади. Общий вид искажения, вызываемый β, показан на фиг. 6.11.

Обратимся к разбавленному раствору, имеющему концентрацию c примесей на 1 см^3, каждая из которых создает искажения этого типа. Для малых концентраций c можно предположить, что полный вектор вращения $\boldsymbol{\omega}$ в каждой точке $\mathbf{r}$ получается как суперпозиция

$$\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) = \sum_p (-\beta) \nabla \frac{1}{r_p},$$

где сумма $\sum_p$ взята по всем молекулам растворенного вещества. Величина $\boldsymbol{\omega}$ идентична электростатическому полю, создаваемому зарядами β, расположенными в различных точках образца. Тогда, согласно уравнению Пуассона,

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\omega} = +4\pi c \beta,$$

[1] Выбор знака минус в скалярном члене диктуется соображениями удобства: при таком определении β будет положительной величиной, если растворенным веществом является холестерилхлорид.

причем

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{\omega} = 0.$$

Решение соответствует спиральной структуре. Направляя ось спирали вдоль z, имеем

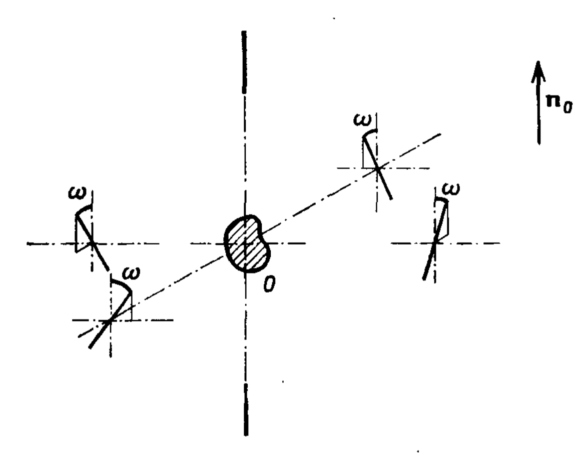
$$\omega_z = q_0 z,$$

$$\omega_x = \omega_y = 0,$$

где

$$q_0 = 4\pi c \beta.$$

Таким образом, волновой вектор спирали $\mathbf{q}_0$ действительно пропорционален концентрации.



Фиг. 6.11. Статические искажения вокруг хирального объекта в нематической матрице.

2. *Концентрированные растворы.* Для большинства смесей производных холестерина кручение смеси $\bar{q}$ примерно равно взвешенному среднему кручению компонент q_i [28] [1]):

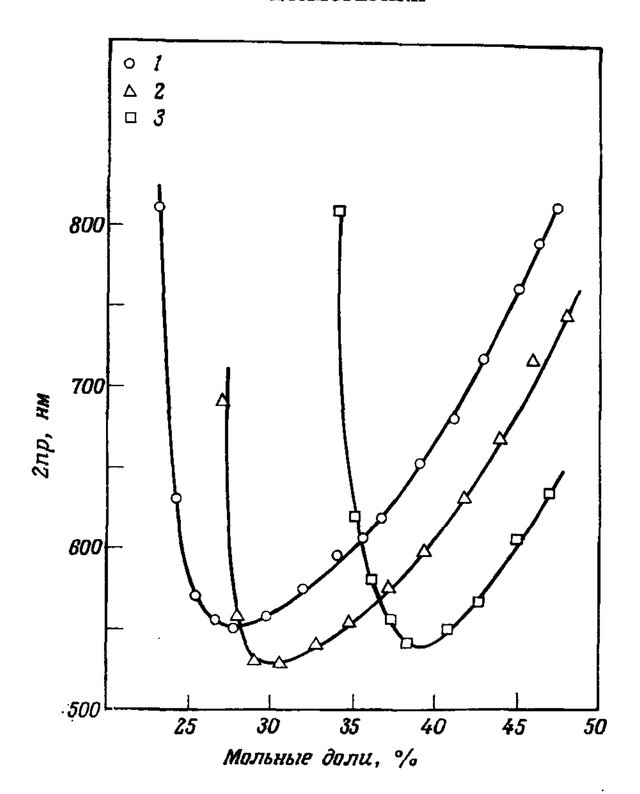
$$\bar{q}(T) \simeq \sum_i c_i q_i(T), \qquad (6.42)$$

где c_i — весовые концентрации компонента i. Заметим, что в уравнении (6.42) различные q_i могут быть положительными или отрицательными; в частности, как уже упоминалось, если есть два компонента, один с $q_1 > 0$ и другой с $q_2 < 0$, то смесь, подобранная подходящим образом, будет нематиком ($\bar{q} = 0$) [2]).

Имеются, однако, некоторые исключения из правила аддитивности, описываемого уравнением (6.42). Одним из таких ис-

[1]) См. также [103*].— *Прим. ред.*

[2]) Смеси двух хиральных антиподов по существу являются идеальными и точно подчиняются уравнению (6.42); см., например, [89].



Фиг. 6.12. Зависимость шага спирали от состава для трех двойных смесей эфиров холестерина [29].

1 — холестерилхлорид — холестерилнонаноат;
2 — холестерилхлорид — холестерилдеканоат;
3 — холестерилхлорид — холестериллаурат.

ключений являются смеси холестерилхлорида и холестериллаурата. Здесь зависимость $\bar{q}$ от концентрации обнаруживает четкий экстремум [29] и вообще нелинейна в области больших концентраций лаурата. Аналогичные экстремумы найдены для других эфиров сравнимой длины (фиг. 6.12). Их микроскопическая природа неизвестна [1]).

3. *Влияние примесей на шаг спирали.* Некоторые газы, будучи поглощенными пленкой холестерика, вызывают значительное изменение шага спирали и, следовательно, окраски [16]. Прибор, преобразующий ультрафиолетовое изображение в видимое и основанный на аналогичном принципе, был изобретен исследователями

[1]) Одной из возможных интерпретаций была бы связь закона для q, наблюдаемого для смесей с большой концентрацией лаурата, со смектическим ближним порядком в холестерической фазе. В решении этого вопроса могут помочь рентгеновские эксперименты.

корпорации «Ксерокс» [30]. Ультрафиолетовое изображение фокусируется на пленку, содержащую смесь эфиров холестерина, и в частности холестерилйодид. Это вещество легко фотохимически разлагается в области, освещаемой ультрафиолетовым светом. Тогда в этой области возникает изменение химического состава и, следовательно, шага спирали. Последнее наблюдается в видимом свете.

6.2.1.3. Давление

Влияние гидростатического давления на шаг спирали до сих пор не измерено [1]). Здесь можно ожидать особенности в окрестности точки перехода холестерика в изотропную фазу или вблизи перехода смектик — холестерик.

6.2.2. Внешние поля

Можно деформировать спираль холестерика магнитным или электрическим полем. Это приводит к замечательным магнитооптическим или электрооптическим эффектам, которые мы теперь обсудим. Начнем с записи свободной энергии как функции директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ для медленных изменений $\mathbf{n}$ в пространстве.

6.2.2.1. Континуальная теория для холестериков

Когда мы обсуждали энергию искажения F_d для нематика в гл. 3, то опустили все слагаемые, линейные по градиентам $\mathbf{n}$. Эти слагаемые несовместны с равновесной конформацией, где $\mathbf{n} = \text{const}$. Однако для холестерика эти рассуждения несправедливы, поскольку равновесная конформация обладает кручением. Имеются два члена, линейных по пространственным производным $\mathbf{n}$ и инвариантных относительно вращения: $\operatorname{div}\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n}$. Слагаемые, пропорциональные $\operatorname{div}\mathbf{n}$, не могут появиться в F, поскольку состояния $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ неразличимы. С другой стороны, псевдоскалярная величина $\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n}$ может присутствовать в F_d, если молекулы отличаются от своего зеркального изображения. Добавляя сюда слагаемые, обычные для нематика [см. (3.15)], мы приходим к энергии искажения

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \times \operatorname{rot}\mathbf{n})^2. \quad (6.43)$$

В выражении (6.43) мы находим слагаемое, линейное по градиенту, а именно

$$K_2 q_0 \mathbf{n} \cdot \operatorname{rot}\mathbf{n},$$

---

[1]) Гидростатическое давление сдвигает длину волны отраженного света в красную область спектра [104*]. Сдвиговое напряжение смещает длину волны отраженного света в синюю область [105*.]— *Прим. ред.*

и постоянное слагаемое $^1/_2 K_2 q_0^2$. Смысл выражения (6.43) становится более ясным, если мы рассмотрим чистое кручение

$$n_x = \cos\theta(z), \qquad n_y = \sin\theta(z), \qquad n_z = 0.$$

Тогда (6.43) сводится к

$$F_{\mathrm{d}} = \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{\partial\theta}{\partial z} - q_0\right)^2. \tag{6.44}$$

Отсюда мы видим, что равновесное искажение соответствует спирали с волновым вектором $\partial\theta/\partial z = q_0$.

Уравнение (6.43) — это точная форма для свободной энергии искажения, когда $\nabla\mathbf{n}$ и q_0 в молекулярном масштабе малы. Если бы q_0 было большим ($q_0 a \sim 1$), структура F_{d} стала бы более сложной. Этот случай обсуждался Дженкинсом [31]. Во всех встречающихся на практике случаях $q_0 a \sim 10^{-3}$, и поправки Дженкинса несущественны.

Мы должны добавить к F_{d} дополнительные слагаемые, описывающие взаимодействие с магнитным или электрическим полем. Как и в случае нематика, они имеют вид

$$F_{\mathrm{m}} = -\frac{1}{2} \chi_{\mathrm{a}} (\mathbf{H}\cdot\mathbf{n})^2, \tag{6.45}$$

$$F_{\text{упр}} = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_{\mathrm{a}} (\mathbf{E}\cdot\mathbf{n})^2, \tag{6.46}$$

где $\chi_{\mathrm{a}} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ и $\varepsilon_{\mathrm{a}} = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$. В выражениях (6.45) и (6.46) оставлены только слагаемые, зависящие от $\mathbf{n}$. В этом месте нужно сделать одно количественное замечание. Для эфиров холестерина, где отсутствуют бензольные кольца, диамагнитные восприимчивости $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ значительно меньше, чем у обычных нематиков: $|\chi_{\mathrm{a}}|$ порядка 10^{-9} ед. СГС. Кроме того, χ_{a} обычно *отрицательно*, и в магнитном поле директор стремится установиться перпендикулярно **H**. Чтобы получить холестерики с *положительным* χ_{a}, проще всего растворить хиральные молекулы в обычном нематике типа МББА.

Диэлектрическая анизотропия $\varepsilon_{\mathrm{a}} = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ положительна для галогенидов холестерина и отрицательна для алифатических эфиров холестерина. Она отрицательна также для разбавленных растворов хиральных молекул в МББА.

В этих экспериментах, наконец, можно использовать также переменные электрические поля. Тогда ε_{a} будет функцией частоты. Иногда оказываются полезными измерения в переменных полях, поскольку в них исключаются перенос заряда и электрогидродинамические неустойчивости. Мы вернемся к этому вопросу в разд. 6.3.

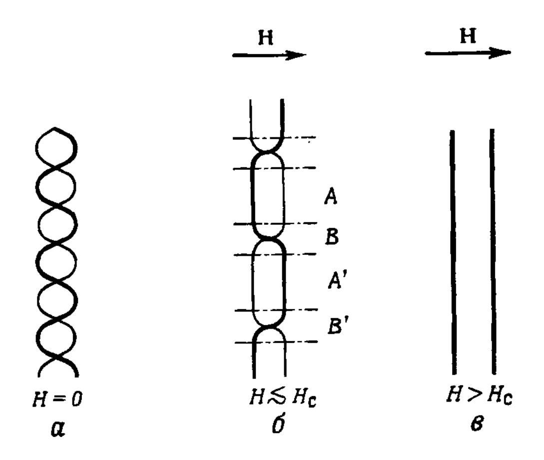
6.2.2.2. *Отрицательная анизотропия*

В объеме образца холестерика с отрицательным χ_a (или ε_a) минимизация энергии происходит путем совмещения оси спирали $\mathbf{q}_0$ с направлением поля. Тогда директор $\mathbf{n}$ во всех точках перпендикулярен полю. Искажение отсутствует, и шаг спирали не зависит от поля.

Этот очень простой эффект наблюдался в переменном электрическом поле с частотой, большей 1 кГц, в смесях МББА и эфиров холестерина [32, 33]. Как пояснено выше, конечная частота необходима, чтобы исключить конвективные неустойчивости, обычно наблюдаемые в МББА (см. гл. 5). Этот эксперимент позволяет перевести полидоменный образец в упорядоченную плоскую текстуру и может быть весьма полезным на практике.

6.2.2.3. *Положительная анизотропия*

Рассмотрим достаточно толстый образец холестерика, так что влиянием стенок заведомо можно пренебречь. В слабых полях H (или E) [1]) спиральная структура не искажена. Восприимчивость,



Фиг. 6.13. «Раскручивание» холестерической спирали полем $\mathbf{H}$. Предполагается, что молекулы стремятся ориентироваться *вдоль* $\mathbf{H}(\chi_a > 0)$.

измеренная вдоль оси спирали,— перпендикулярная восприимчивость $\chi_\perp$. При измерении перпендикулярно оси спирали она равна среднему $^1/_2(\chi_\perp + \chi_\parallel)$. Если $\chi_\parallel > \chi_\perp$, это среднее больше,

---

[1]) Мы обсуждаем здесь случай магнитного поля. Для электрического поля во всех формулах надо заменить $\chi_a H^2$ на $\varepsilon_a E^2/4\pi$.

чем $\chi_\perp$. Система будет стремиться расположиться так, чтобы достичь максимальной восприимчивости. При этом оси спирали будут *перпендикулярными к приложенному полю*. Это хорошо подтверждено экспериментально.

Рассмотрим внутренние искажения спиральной структуры. Начальная ситуация для слабых полей представлена на фиг. 6.13, *а*, а для промежуточных полей — на фиг. 6.13, *б*. В областях A, A', . . . молекулы энергетически выгодно ориентированы вдоль поля. В областях B, B', . . . молекулы энергетически невыгодно ориентированы в поле. Таким образом, если поле становится достаточно большим, области A расширяются. Области B не могут сжаться слишком сильно, так как это потребовало бы слишком большой энергии кручения. В конечном итоге шаг спирали P увеличивается с ростом поля.

При несколько больших полях это приводит к последовательности *180°-ных стенок*, отделяющих большие области A. У каждой стенки конечная толщина порядка $2\xi_2(H)$, где ξ_2 определяется как обычно:

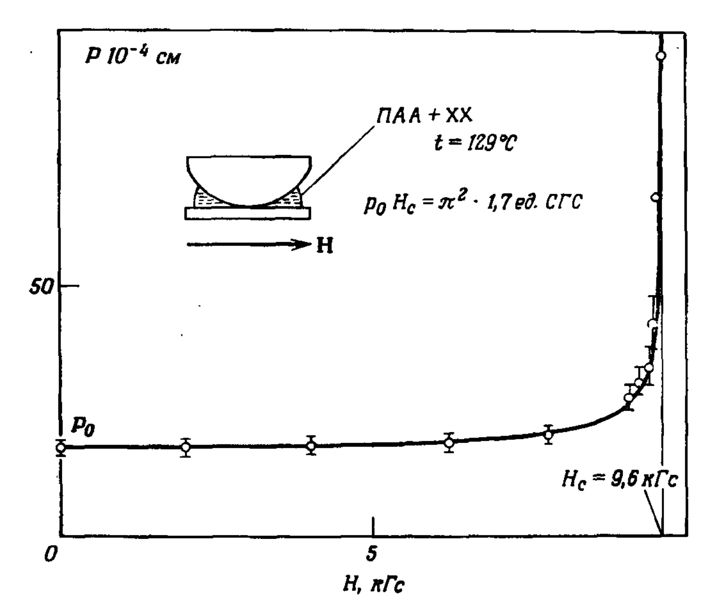
$$\xi_2 = \left(\frac{K_2^\circ}{\chi_a}\right)^{1/2} \frac{1}{H}. \qquad (6.47)$$

Расстояние между стенками $L = {}^1/_2 P(H)$ теперь гораздо больше, чем ξ_2. Наконец, при некотором критическом поле H_c стенки становятся бесконечно удаленными ($P \to \infty$), и мы получаем нематическую структуру.

Этот переход холестерик — нематик впервые наблюдали Закман и др. [34] в магнитном поле и группа корпорации «Ксерокс» [35, 36] в электрическом поле. Более детальные исследования [35—40] показали, что критическое поле обратно пропорционально первоначальному шагу спирали P (0). На практике, чтобы получить разумное значение критического поля, всегда нужно работать со смесями с большим шагом.

Детальное изменение шага спирали с полем было измерено для нескольких случаев [37—39] и показано на фиг. 6.14. В слабых полях шаг спирали по сути дела не меняется. В больших полях шаг спирали увеличивается и, наконец, при критическом поле слабо расходится.

С теоретической точки зрения переход можно изучить довольно просто, исходя из свободной энергии в континуальной теории [см. (6.44), (6.45)]. В частности, значение критического поля H_c (или E_c) можно вычислить следующим образом. При $H \to H_c$ стенки далеки друг от друга, как показано на фиг. 6.13, *б*, взаимодействие между стенками пренебрежимо мало, и поэтому достаточно исследовать энергию одной стенки в бесконечно протяженном нематике. Рассматривая одномерную картину чистого кручения



Фиг. 6.14. Шаг спирали $P(H)$ как функция магнитного поля для смеси ПАА — эфир холестерина ($c = 0{,}02$).

В этом опыте шаг спирали определялся по положению разрыва непрерывности в клине Кано (см. фото 15) [37].

Непрерывная кривая теоретическая [41].

$[n_x = \cos\theta(z),\ n_y = \sin\theta(z)]$, найдем, используя выражения (6.44) и (6.45), следующее уравнение равновесия:

$$\xi_2^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} = \sin\theta\cos\theta.$$

Оно, как и в гл. 3, имеет первый интеграл

$$\xi_2^2 \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = \sin^2\theta, \qquad (6.48)$$

учитывающий, что $d\theta/dz \to 0$ при $\theta \to 0$ или $\theta \to \pi$. Свободная энергия (на единицу площади) одной стенки в сравнении с энергией нематической конформации тогда равна

$$F_{\mathrm{w}} = \int \left\{ \frac{1}{2} K_2 \left[\left(\frac{d\theta}{dz} - q_0\right)^2 - q_0^2 \right] + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \sin^2\theta \right\} dz,$$
$$\frac{F_{\mathrm{w}}}{\chi_a H^2} = \int \left\{ \frac{1}{2} \xi_2^2 \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 - q_0\xi_2 \frac{d\theta}{dz} + \frac{1}{2}\sin^2\theta \right\}. \qquad (6.49)$$

Используя равенство (6.48), мы видим, что первое и третье слагаемые во втором интеграле (6.49) дают равные вклады:

$$\frac{F_{\mathrm{w}}}{\chi_a H^2} = \int_0^\pi \xi^2 \left| \frac{d\theta}{dz} \right| d\theta - q_0\xi_2 \int_0^\pi d\theta = \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta - \pi q_0 \xi_2 = 2 - \pi q_0 \xi_2. \qquad (6.50)$$

Таким образом, стенкам невыгодно появляться, если $\xi_2(H) < 2/\pi q_0$. Возвращаясь к определению (6.47), мы видим, что это соответствует критическому полю

$$H_c = \frac{\pi}{2}\left(\frac{K_2}{\chi_a}\right)^{1/2} q_0 = \pi^2 \left(\frac{K_2}{\chi_a}\right) \frac{1}{P_0}, \tag{6.51}$$

где P_0 — шаг спирали неискаженной структуры. Уравнение (6.51) независимо было выведено Мейером [42, 43] и автором [41] [1]. Из него следует, что (для фиксированного K_2 и χ_a) H_c обратно пропорционально P_0.

Для слабых растворов хиральных молекул в обычных нематиках мы можем выбрать в качестве типичных значений $K_2 \simeq 10^{-6}$ дин, $\chi_a = 10^{-7}$ ед. СГС, $P_0/2 = 10$ мкм, что соответствует $H_c = 15\ 000$ Гс.

При полях ниже критических энергия отдельной стенки F_w [см. (6.50)] становится отрицательной, при этом стенки стремятся скопиться в образце, пока отталкивательное взаимодействие между соседними стенками не приведет к равновесию. Это отталкивание быстро падает при увеличении расстояния между стенками L ($= P/2$). Фактически оно пропорционально $\exp(-L/\xi_2)$. По этой причине при $H < H_c$ может появиться довольно большое число стенок на единицу длины, и шаг спирали $P(H)$ очень слабо (логарифмически) расходится при $H = H_c$. Как видно из фиг. 6.14, это действительно соответствует экспериментальным данным. Мы перечислим теперь несколько экспериментов, дающих определенную информацию об искаженном состоянии:

1. *Электронный спиновый резонанс*: форма линии для растворенного радикала. Резонансная частота для группы спинов, расположенных в области, где угол между директором и полем равен θ, имеет вид

$$\omega(\theta) = \omega_0 + \omega_1 \cos^2\theta, \tag{6.52}$$

где ω_1 обусловлено анизотропией g-фактора или анизотропией сверхтонкого взаимодействия спиновой метки. Из частотного разброса линии поглощения можно найти, таким образом, закон распределения для $\cos^2\theta$ в искаженной структуре [44].

2. *Оптическое исследование* пропускания в зависимости от длины волны для луча, параллельного оси спирали, в искаженном состоянии [45] [2].

3. *Макроскопические магнитные измерения* в искаженном состоянии. В слабых полях восприимчивость χ равна $\frac{1}{2}(\chi_\parallel + \chi_\perp)$. В критическом поле восприимчивость равна $\chi_\parallel$. Полная кривая $\chi(H)$ была измерена группой в Бордо [46].

---

[1] Динамика перехода холестерик — нематик под действием магнитного поля исследована в работах [106*, 107*].— *Прим. ред.*

[2] Строгое рассмотрение влияния внешних полей на оптические свойства холестериков проведено в работе [108*].— *Прим. ред.*

Переход при $H = H_c$ имеет некоторые интересные термодинамические свойства. Это переход второго рода. Свободная энергия (на 1 см^3) $F(H)$ имеет непрерывный наклон при $H = H_c$. Однако в области перехода наблюдается некоторый гистерезис! Например, будем исходить из области больших полей ($H > H_c$) и предположим, что у нас имеется хороший монокристалл нематика между двумя полированными стеклянными стенками, причем оси легкого ориентирования стенок параллельны **H**. Будем постепенно уменьшать магнитное поле. Мы обнаружим, что при $H = H_c$ ничего не происходит. При H несколько ниже H_c мы будем наблюдать метастабильную нематическую фазу [37, 38]. В несколько более низком поле начнут зарождаться петли дисклинаций и восстановится равновесный шаг спирали. В метастабильном режиме, как видно из равенства (6.50), было бы выгодно ввести в образец некоторое количество 180°-ных стенок, но граничные условия создают барьер, препятствующий зарождению стенок.

Наше обсуждение влияния внешнего поля при положительной анизотропии было ограничено до сих пор ситуацией чистого кручения с осью спирали, нормальной полю. Как пояснялось в начале этого раздела, это действительно обычная ситуация для массивных образцов. Существуют и другие возможности:

1) Если константа продольного изгиба K_3 аномально мала ($K_3 < 4K_2/\pi^2$), то в возрастающем поле должен возникнуть переход от спиральной конформации $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$ к *конической* [42, 43], которая описывается формулами

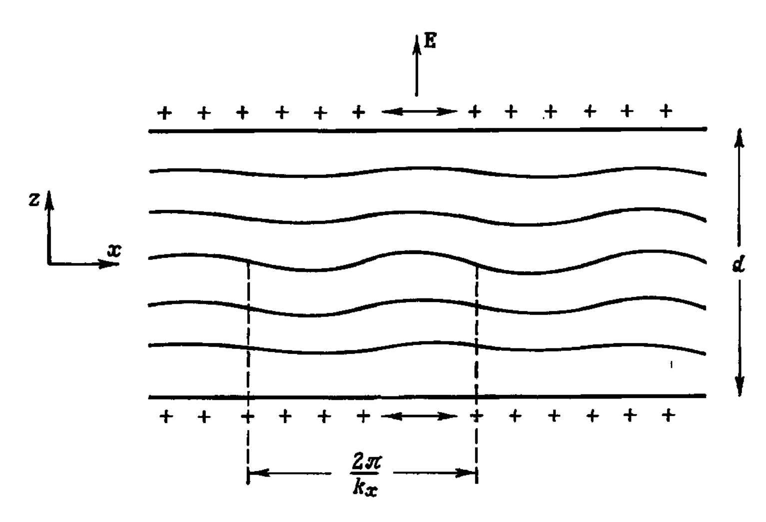
$$n_y = \cos(qx)\cos\psi,$$
$$n_z = \sin(qx)\cos\psi, \qquad (6.53)$$
$$n_x = \sin\psi,$$

где ψ — функция только H. «Коническая ось» x параллельна полю. На практике, однако, $K_3 > K_2$, и эта коническая фаза не наблюдается.

2) Если образец представляет собой тонкий слой с тангенциальными граничными условиями, приводящими к плоской текстуре, можно приложить поле H, параллельное первоначальной оси спирали, несмотря на положительную диэлектрическую анизотропию [1]). В этом случае выше некоторого критического поля возникает периодическое искажение плоскостей холестерика (фиг. 6.15). Эта возможность была предложена Хельфрихом [47] в основном в связи с эффектами, вызванными электрическим полем, включая аккумуляцию зарядов. Более детальное вычисление, содержащее обсуждение

[1]) О влиянии магнитного поля см. работу [49], электрического — работы [50, 90, 91].

влияния магнитного и электрического полей, провел Юро [48]. Оно было проверено недавними экспериментами Ронделеса и др. [49, 50]. По поводу теории магнитного искажения мы отсылаем читателя к разд. 7.2, где аналогичная задача обсуждается для смектиков. Электрический случай, который более



Фиг. 6.15. Деформационная мода Хельфриха для плоской холестерической текстуры в электрическом поле ($\varepsilon_a > 0$).

Искажение типа квадратной решетки на фото 12 представляет собой суперпозицию двух таких искажений, ориентированных под прямым углом (вдоль осей x и y).

важен для практических приложений, будет обсуждаться позднее в этой главе после введения некоторых полезных гидродинамических представлений.

В целом электрооптические эффекты в холестериках с положительной анизотропией замечательны [1]). Однако их удобно наблюдать в основном на веществах с большим шагом спирали ($P \sim 10$ мкм), и неясно, найдут ли они приложения [2]).

Задача. Построить крупномасштабный вариант континуальной теории для холестериков, применимый, когда искажение с расстоянием меняется медленно по сравнению с шагом спирали (Т. Любенский и П. де Жен, 1971).

Решение. В невозмущенном состоянии плоскости холестерика эквидистантны (с интервалом P_0) и параллельны. Невозмущенная ось спирали будет обозначаться как ось z. В слегка искаженном состоянии каждая плоскость смещена на величину u (r) вдоль z, причем u — медленно меняющаяся функ-

---

[1]) Обзор электрооптических свойств холестериков см. в работе [109*]. — *Прим. ред.*

[2]) Недавно найден прямой пьезоэффект [121*].—*Прим. ред.*

ция r. Для плавных изменений плотность свободной энергии $F_{\text{кр. масшт}}$ должна быть функцией градиентов u. Ее наиболее общий вид (для малых градиентов $\nabla u \ll 1$) будет выглядеть так:

$$F_{\text{кр. масшт}} = \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \widetilde{K} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2} K' \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + K'' \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right).$$

Здесь нет слагаемых, пропорциональных $(\partial u/\partial x)^2$. Такие слагаемые дали бы ненулевое значение $F_{\text{кр. масшт}}$ для однородного вращения вокруг оси y. Здесь нет также членов вида

$$\frac{\partial u}{\partial z} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right).$$

Такое слагаемое несовместимо с существованием оси симметрии второго порядка, параллельной локальному направлению $\mathbf{n}$, в невозмущенной структуре. Для фурье-компоненты с волновым вектором $\mathbf{q}$ ($q \ll q_0$) слагаемое K' порядка $^1/_2\, K' q_z^4 u^2$ и пренебрежимо мало в сравнении со слагаемым, содержащим B и равным $^1/_2\, B q_z^2 u^2$. Слагаемое K'' также можно опустить по аналогичной причине. Тогда у нас остаются *две упругие постоянные* B и $\widetilde{K}$. Выражение для $F_{\text{кр. масшт}}$ можно записать в несколько более общем виде, введя единичный вектор $\mathbf{d}(\mathbf{r})$, перпендикулярный плоскостям холестерика:

$$F_{\text{кр. масшт}} = \frac{1}{2} B \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) + \frac{1}{2} \widetilde{K} (\mathbf{d}\ \text{vid})^2,$$

где P — локальное значение шага спирали в искаженной структуре. Постоянную B непосредственно найдем из равенства (6.44), если рассмотрим случай, где $du/dz = \text{const}$:

$$B = K_2 q_0^2.$$

Чтобы найти $\widetilde{K}$, рассмотрим систему холестерических плоскостей в виде концентрических цилиндров. В цилиндрических координатах это соответствует условиям

$$n_r = 0,$$
$$n_\phi = \cos\theta(r),$$
$$n_z = \sin\theta(r).$$

Мы положим $\theta(r + P_0) \equiv \theta(r)$, т. е. изменения шага спирали нет. Вектор $\mathbf{d}$ параллелен оси r, и $\operatorname{div}\mathbf{d} = 1/r$. Таким образом,

$$F_{\text{кр. масшт}} = \frac{^1/_2 \widetilde{K}}{r^2}$$

Локальная свободная энергия Франка F находится из уравнения (6.43). После некоторых преобразований получаем

$$F = \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{d\theta}{dr} - q_0 - \frac{1}{r} \sin\theta \cos\theta \right)^2 + \frac{1}{2} K_3 \frac{1}{r^2} \cos^4\theta.$$

Рассмотрим F в пределе $q_0 r \gg 1$ (небольшие искажения). Оптимальный вид $\theta(r)$ есть

$$\frac{d\theta}{dr} = q_0 + \frac{1}{r} \sin\theta \cos\theta.$$

В поправочное слагаемое в правой части равенства мы можем подставить невозмущенное значение $\theta = q_0 r + \text{const}$. Слагаемые порядка $1/q_0 r$ в θ можно

найти тогда путем интегрирования и убедиться, что они совместны с условиями периодичности $\theta(r + P_0) = \theta(r)$.

При таком выборе $\theta(r)$ вклад от кручения выпадает. Вклад от продольного изгиба в среднее для плавных изменений можно получить из невозмущенного вида θ. Среднее по углам от $\cos^4\theta$ равно $^3/_8$, и мы получаем

$$\tilde{K} = \frac{3}{8} K_3.$$

6.3. Динамические свойства

Холестерики — это жидкости, очень похожие по своей локальной структуре на нематики. Здесь также имеется ряд замечательных связей между ориентацией и течением. Фундаментальные уравнения механики, описывающие это взаимодействие, обсуждал Лесли [51]. Для обычного случая кручений, малых в молекулярном масштабе, пренебрежимо малой сжимаемости и однородной температуры уравнения для холестериков и нематиков *совпадают*. Источник энтропии по-прежнему задается уравнением (5.21) гл. 5 и выражается через вязкие напряжения $\sigma'_{\alpha\beta}$, молекулярное поле h_α, тензор скоростей сдвига $A_{\alpha\beta}$ и скорость относительного вращения директора N_α. Уравнение баланса моментов (5.17) также остается справедливым, и соотношения между потоками ($A_{\alpha\beta}$, N_α) и силами ($\sigma'_{\alpha\beta}$, h_α) сохраняют свой вид [см. (5.31) и (5.32)]. Они содержат пять независимых коэффициентов, имеющих размерность вязкости. Единственная разница состоит в том, что молекулярное поле $\mathbf{h}$ теперь нужно находить из выражения для свободной энергии (6.43).

Несмотря на это формальное подобие, физические эффекты, связанные с течением, и ориентационные эффекты в спиральной структуре гораздо более сложны. В частности, как мы увидим, *кажущаяся* (измеряемая) объемная вязкость холестерика часто может в 10^5 раз превосходить коэффициенты трения, определяемые уравнениями Лесли! Кроме того, в эксперименте часто бывает трудно создать условия, в которых свойства потока и текстуры в достаточной степени контролируемы. Мы ограничимся здесь несколькими такими случаями, когда эксперименты либо были проделаны, либо по крайней мере кажется, что их можно провести.

6.3.1. Изучение малых движений в плоской текстуре

6.3.1.1. Пульсирующие внешние поля

Рассмотрим, например, холестерик с положительным χ_a в зависящем от времени магнитном поле $H(t)$, перпендикулярном оси спирали (z). Спираль будет искажаться с определенным запаздыванием во времени. Для выбранного примера единственная воз-

никающая деформация представляет собой кручение, и можно показать, что обратные потоки отсутствуют. Теоретический расчет движений малой амплитуды, относящийся к данной задаче, можно найти в работе [52] [1]). Типичные скорости релаксации оказываются порядка $K_2q_0^2/\gamma_1$, но детали релаксации зависят от среднего поля. Эксперименты такого типа в настоящее время проводятся [53] и должны дать надежные изменения γ_1.

6.3.1.2. *Ультразвуковое затухание сдвиговой волны*

Принципиальные схемы таких экспериментов были обсуждены в гл. 5 в связи с рассмотрением нематиков. Теоретический анализ для плоской текстуры холестериков провел Брошар [54]. Режим критически зависит от отношения акустической глубины проникновения δ и полушага спирали $P/2$. Изменение δ потребовало бы акустического оборудования, работающего в широкой полосе частот. На практике проще варьировать P, используя, например, смеси МББА и эфиров холестерина. Эксперимент дает два коэффициента трения, которые находятся в разумном согласии с другими данными для МББА [55][2]).

6.3.1.3. *Неупругое рассеяние света*

До сих пор количественные данные по рассеянию света холестериками отсутствуют, однако ситуация вскоре должна улучшиться. Теоретически как интенсивность [56], так и спектр частот [52] [3]) рассеянного света анализировались по крайней мере для одного случая, а именно когда волновой вектор рассеяния $\mathbf{k}$ параллелен оси спирали.

Для каждого $\mathbf{k}$ имеются две ориентационные моды, сильно взаимодействующие со светом. Для $\mathbf{k}$, параллельного $\mathbf{q}_0$, эти моды очень просты, причем одна соответствует *чистому кручению*. Выбирая ось спирали вдоль z, можно записать эту моду так:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0z+u) \simeq n_x^0 - u\sin(q_0z), \\ n_y &= \sin(q_0z+u) \simeq n_y^0 + u\cos(q_0z), \\ n_z &= 0, \end{aligned} \qquad (6.54$$

где $u = u_0e^{ilz}$. Этот тип деформации кручения дает вклад только в одну компоненту тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_{x,\,y} = \varepsilon_a\{n_x^0\delta n_y + n_y^0\delta n_x\} = \varepsilon_a\cos(2q_0z)\,u_0e^{ilz}. \qquad (6.55)$$

---

[1]) См. также [110*].— *Прим. ред.*
[2]) См. также [111*].— *Прим. ред.*
[3]) См. также [112*].— *Прим. ред.*

Таким образом, он связан с волновым вектором рассеяния

$$k = l \pm 2q_0. \tag{6.56}$$

Квадрат амплитуды тепловых колебаний u определяется с помощью уравнения (6.44) и имеет вид

$$\langle |u_0|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_2 l^2}. \tag{6.57}$$

Он расходится при $l \to 0$, или, что то же самое, при $k \to \pm 2q_0$, т. е. в окрестности брэгговских пиков. Соответствующие скорости релаксации будут

$$\frac{1}{\tau_{lt}} = \frac{K_2 l^2}{\gamma_1}. \tag{6.58}$$

Вторая мода, с **k** вдоль $\mathbf{q}_0$, которую можно назвать «зонтичной» модой, определяется соотношениями

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z) \cos v \sim n_x^0, \\ n_y &= \sin(q_0 z) \cos v \sim n_y^0, \\ n_z &= \sin v \sim v, \end{aligned} \tag{6.59}$$

где $v = v_0 e^{ilz}$. Эта мода дает вклад в две компоненты тензора диэлектрической проницаемости

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x,z} &\simeq \varepsilon_a n_x^0 \delta n_z = \varepsilon_a \cos(q_0 z) v_0 e^{ilz}, \\ \varepsilon_{y,z} &\simeq \varepsilon_a n_y^0 \delta n_z = \varepsilon_a \sin(q_0 z) v_0 e^{ilz}. \end{aligned}$$

Мы видим, что теперь вектор рассеяния равен

$$k = l \pm q_0. \tag{6.60}$$

Квадрат амплитуды тепловых колебаний v оказывается равным

$$\langle |v_0|^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_3 q_0^2 + K_1 l^2}. \tag{6.61}$$

Он имеет максимум, но остается конечным при $l = 0$ или $k = \pm q_0$, т. е. на полпути до брэгговского пика. Скорость релаксации для зонтичной моды равна [52]

$$\frac{1}{\tau_{lu}} = \frac{(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5)(K_3 q_0^2 + K_1 l^2)}{\gamma_1(\alpha_4 + \alpha_5) - \gamma_2 \alpha_2}. \tag{6.62}$$

Как часто бывает, скорость релаксации минимальна для значения l, при котором интенсивность максимальна ($l = 0$). В целом мы видим, что исследования ширины линии для **k**, параллельного $\mathbf{q}_0$, дают два соотношения для коэффициентов Лесли [см. (6.58) и (6.62)].

6.3.2. Макроскопический поток

6.3.2.1. Кажущаяся вязкость и просачивание

Для измерений вязкости в обычных жидкостях часто используют капилляры (радиусом R). При этом падение давления на единицу длины капилляра p' связано с потоком массы Q и вязкостью η законом Пуазейля [57]:

$$p' = \frac{8}{\pi} \frac{Q}{\rho R^4} \eta, \tag{6.63}$$

где ρ — плотность жидкости.

Измерения в устройствах этого типа или с более сложной геометрией проводились также на неориентированных образцах холестерика [58, 59]. К сожалению, данные были получены только на аппаратуре с фиксированными геометрическими размерами, т. е. с фиксированными R. Таким образом, то, что закон Пуазейля справедлив для холестериков, доказано не было — на самом же деле, как мы увидим, имеются веские причины предполагать, что он *несправедлив*. Тем не менее результаты измерений принято выражать через *кажущуюся вязкость* $\eta_{\text{измер}}$. Например, для капилляра нужно положить

$$\eta_{\text{измер}} = \frac{\pi \rho R^4 p'}{8Q}. \tag{6.64}$$

Типичные данные для $\eta_{\text{измер}}$ показаны на фиг. 6.16. Отметим следующие особенности:

1) $\eta_{\text{измер}}$ в холестерической фазе значительно больше, чем в изотропной. (Отношение вязкостей может достигать 10^6!) [1])

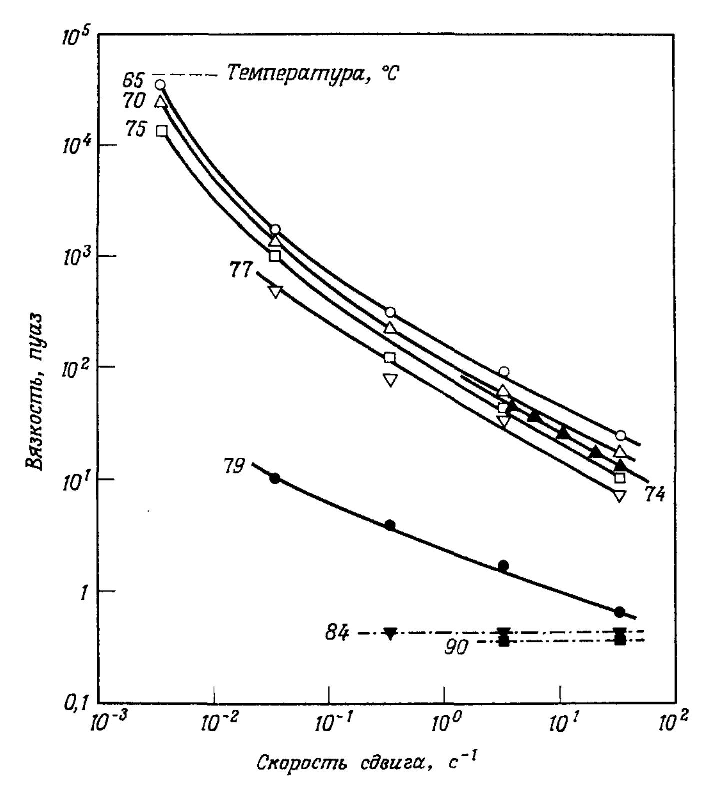
2) $\eta_{\text{измер}}$ очень чувствительно к скорости сдвига, т. е. вязкость неньютоновская (фиг. 6.16).

Ничего подобного не найдено для ориентированных образцов нематиков. Поэтому ясно, что они должны быть связаны со специфическими свойствами спиральной фазы. Их объяснение было дано в блестящей статье Хельфриха [60]. Он рассмотрел холестерическую плоскую текстуру, которая предполагалась *блокированной*, т. е. пространственно неподвижной из-за определенных эффектов сцепления со стенками, и высказал предположение, что имеется однородная скорость потока $\mathbf{v}$, параллельная оси спирали $\mathbf{q}_0$. В этой ситуации диссипация на единицу объема легко находится из общего выражения (5.21) для источника энтропии

$$T\dot{S} = (\sigma : \mathbf{A}) + \mathbf{h} \cdot \mathbf{N}. \tag{6.65}$$

---

[1]) У холестерика, не имеющего стероидного скелета (+) 2-метилбутил-n-[N(-n-метоксибензилиден)амино]циннамата, найдена вязкость, типичная для нематиков [113*].— *Прим. ред.*



Фиг. 6.16. Кажущаяся вязкость холестерилмиристата как функция скорости сдвига [58].

Для однородной скорости **v** тензор скоростей сдвига A равен нулю. Нужно помнить, что для молекул, движущихся в потоке,

$$\mathbf{N} = \frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n}$$

содержит *полную* производную директора **n**. В данном случае имеем

$$\frac{dn}{dt} = v\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial z} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{n}, \tag{6.66}$$

где z — ось спирали, параллельная **v**, и

$$\boldsymbol{\Omega} = v\mathbf{q}_0. \tag{6.67}$$

Далее, поскольку скорость v однородна, локальная скорость вращения $\boldsymbol{\omega} = {}^1/_2 \operatorname{rot} \mathbf{v}$ равна нулю. Итак, мы можем записать источ-

ник энтропии в виде

$$T\dot{S} = \mathbf{\Gamma}\cdot\mathbf{\Omega}, \tag{6.68}$$

где скорость вращения $\mathbf{\Omega}$ дается уравнением (6.67), а момент $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{n} \times \mathbf{h}$ — уравнением (5.32):

$$\begin{aligned}\mathbf{\Gamma} &= \mathbf{n} \times (\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \mathbf{A}\cdot\mathbf{n}) = \\ &= \gamma_1 \mathbf{\Omega}.\end{aligned} \tag{6.69}$$

Подставляя это в равенство (6.68) и приравнивая результат работе, произведенной градиентом давления p', получаем

$$\begin{aligned} p'v &= \gamma_1 q_0^2 v^2, \\ p' &= \gamma_1 q_0^2 v. \end{aligned} \tag{6.70}$$

Уравнение (6.70) соответствует кажущейся вязкости

$$\eta_{\text{измер}} = \frac{1}{8}\gamma_1 (q_0 R)^2. \tag{6.71}$$

Типичный радиус капилляра R, используемый в измерениях вязкости, порядка 300 мкм, тогда как $q_0 = 2\pi/P$ порядка 10^5 см$^{-1}$. Таким образом, $\eta_{\text{измер}}/\gamma_1$ может достигать значения порядка 10^6. Диссипативный процесс здесь не является обычным трением между соседними жидкими областями, текущими со слегка различными скоростями, скорее это трение между отдельными молекулами в однородном потоке и блокированной текстурой холестерика. В этой связи Хельфрих [60] ввел термин «просачивание».

Конечно, на практике нет причин для того, чтобы скорость $\mathbf{v}$ в неориентированном образце была точно параллельной $\mathbf{q}_0$. Особенности текстуры холестерика, находящегося в капилляре, будут влиять на $\eta_{\text{измер}}$. В свою очередь поток будет влиять на ориентацию доменов, и в этом, вероятно, есть причина наблюдаемых неньютоновских свойств.

Допущение Хельфриха ($v = \text{const}$ по всему сечению капилляра) может показаться на первый взгляд странным, поскольку в действительности на стенках капилляра v должно равняться нулю. Однако сейчас мы покажем, что влияние этого граничного условия важно только на малых расстояниях порядка P от стенок. Если, как это обычно бывает, диаметр капилляра много больше P, допущение Хельфриха правильно.

Для простоты обсудим это не для трехмерной задачи с круглым капилляром, а для двумерной задачи о потоке между двумя стенками с зазором $2R$. Качественно можно записать диссипацию в виде

$$T\dot{S} = \gamma_1 q_0^2 v^2 + \bar{\eta}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2, \tag{6.72}$$

где ось x перпендикулярна стенкам, а скорость v направлена вдоль оси z в плоскости стенки. Вязкость $\bar{\eta}$ представляет собой некоторое среднее из коэффициентов Лесли. Сила (на единицу объема) вдоль направления z тогда оказывается равной

$$-p' + \gamma_1 q_0^2 v - \bar{\eta}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0. \tag{6.73}$$

Это уравнение для v плюс граничное условие $v(x = \pm R) = 0$ полностью определяют задачу. Решение имеет вид

$$v = \frac{p'}{\gamma_1 q_0^2}\left\{1 - \frac{\operatorname{ch}\varkappa x}{\operatorname{ch}\varkappa R}\right\}, \tag{6.74}$$

где

$$\varkappa^2 = \frac{\gamma_1}{\bar{\eta}} q_0^2. \tag{6.75}$$

Уравнение (6.74) показывает, что полученное Хельфрихом значение $v = p'/\gamma_1 q_0^2$ верно всюду, за исключением малой области толщиной $\varkappa^{-1}$ вблизи стенок. Поскольку мы ожидаем, что η и γ_1 будут сравнимы по величине, то из равенства (6.75) заключаем, что $\varkappa^{-1}$ примерно равно $P/2\pi$, что и требовалось доказать.

6.3.2.2. Будущие эксперименты

Какие эксперименты предполагаются в связи с идеей Хельфриха? Прежде всего нужно проверить, что отношение p'/v не зависит от R при условии, что $\varkappa R \gg 1$. Чтобы сильно закрепить холестерические плоскости, можно использовать в качестве стенки *оптическую диффракционную решетку* (с интервалом между штрихами, сравнимым с P).

Ясно, что нужны измерения на монодоменной текстуре. Это реализовать трудно, но возможно, особенно в холестериках с отрицательной локальной диэлектрической анизотропией ($\varepsilon_\parallel < \varepsilon_\perp$). Как пояснялось в разд. 6.2, в этом случае в принципе можно получить плоскую текстуру с помощью соответствующего низкочастотного переменного электрического поля [1]). Тогда можно изучать вязкое трение в двух весьма различных случаях:

1) когда скорость потока параллельна $\mathbf{q}_0$ и если текстура закреплена и преобладает просачивание Хельфриха;

2) когда поток перпендикулярен $\mathbf{q}_0$. Этот случай теоретически анализировался Лесли [51] и в нем эффективная вязкость по величине должна быть сравнима с коэффициентами Лесли. Вычисления позволили найти локальное искажение

[1]) Опубликованы результаты только одного подходящего эксперимента по изучению влияния электрического поля на сдвиговое течение [92].

спиральной структуры, которое оказалось порядка

$$\frac{\eta}{Kq_0^2} A,$$

где A — скорость сдвига. Это может привести к некоторым интересным механооптическим эффектам.

Наконец по аналогии с пластическими свойствами твердых кристаллов следует изучить возможное влияние *дислокаций* на неньютоновскую вязкость.

6.3.3. Конвективные неустойчивости

Замечательный электрооптический эффект Хейльмейер и Голдмахер [61] наблюдали в смесях нематиков и холестериков. Тонкий слой с обычной плоской текстурой был помещен в статическое поле E_0, параллельное оси спирали. Если E_0 превышало определенное критическое значение E_c, текстура разбивалась на небольшие домены с характерным размером 10 мкм, которые имели различную ориентацию (различные $\mathbf{q}_0$) и вызывали сильное рассеяние света [1]).

Если поле E_0 выключалось, доменная структура сохранялась: плоская текстура «заживает» очень медленно. По этой причине о таком процессе говорят как о «памяти» холестериков. Однако информацию можно стереть (т. е. ускорить восстановление плоской текстуры) с помощью переменного поля частоты в области килогерц. Последний эффект связан просто с диэлектрической анизотропией и обсуждался в разд. 6.2.2.2. Для него требуется, чтобы $\varepsilon_\perp > \varepsilon_\parallel$.

Как объяснить возникновение полидоменной текстуры при возрастании поля E_0? В первоначальной модели, предложенной Хейльмейером, предполагалось что под действием поля образуется эмульсия холестерических частиц в нематической матрице. Казалось, эту идею подтверждали два факта:

1) в чистых производных холестерина эффект не наблюдался;

2) медленное восстановление плоской текстуры определяется кинетическим законом, напоминающим уравнение Смолуховского для слияния капелек.

Однако эти факты толковались, по-видимому, несколько неверно. В настоящее время мы думаем, что памятью управляет процесс Карра — Хельфриха накопления зарядов. Смеси нематиков и холестериков дают эффект, по-видимому, потому, что нематический компонент обычно не очень чистый и имеет большую

---

[1]) Неустойчивость наблюдается и под действием температурного градиента [114*, 115*].— *Прим. ред.*

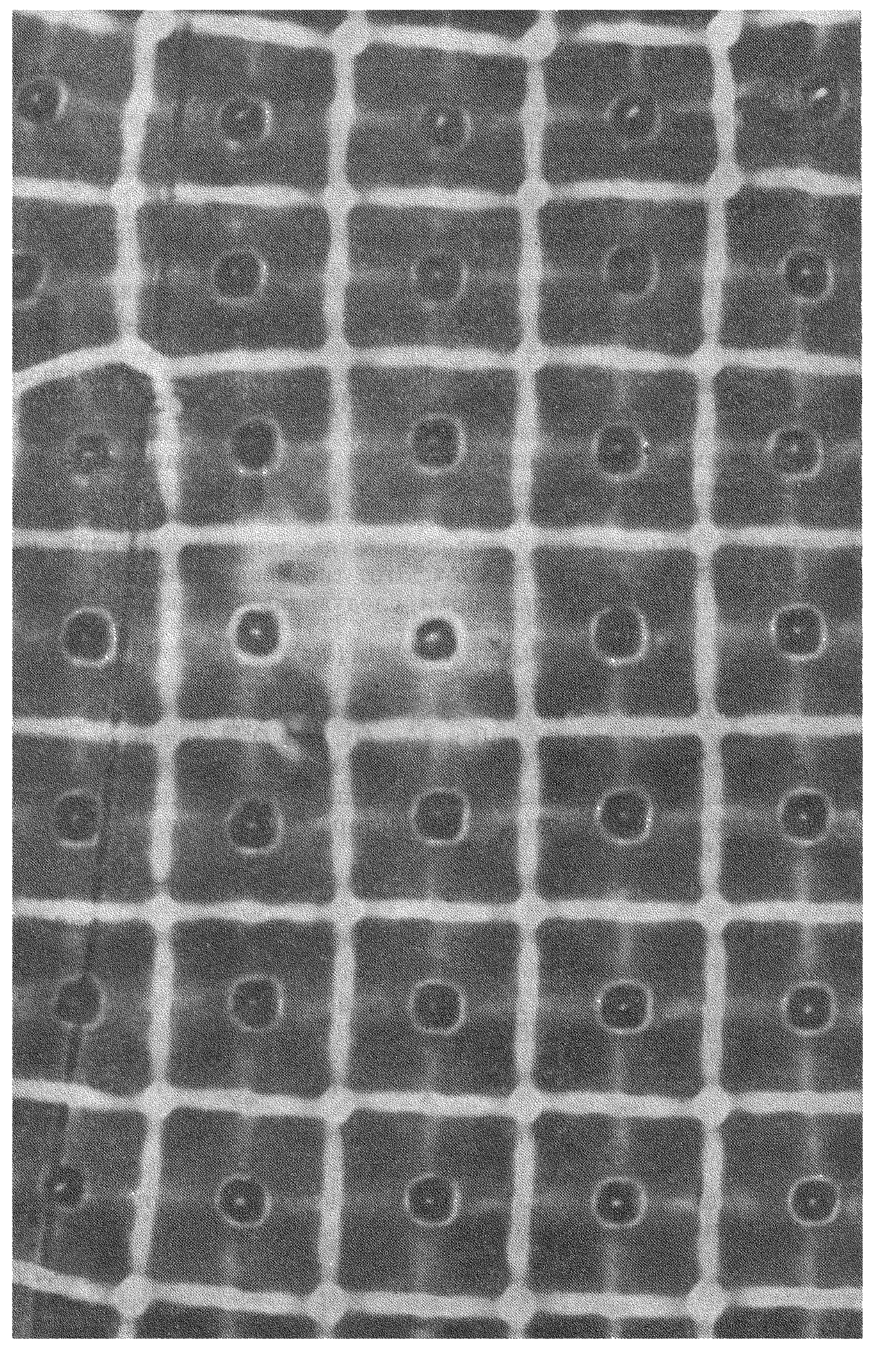


Фото 12. Деформации в виде квадратной решетки, наблюдаемые в плоской текстуре холестерика при наложении электрического поля E. (Любезно предоставил Ф. Ронделес.)

Заметим, что деформация наблюдается оптически только в веществах с большим шагом спирали *P*. Поле *E* здесь примерно на 10% выше критического. В больших полях наблюдается совсем другая картина.

электропроводность, тогда как чистые производные холестерина обладают лучшими изолирующими свойствами. Также и свойство 2 может проявляться во многих переходах между текстурами и не связано с разделением фаз.

Красивую интерпретацию этой неустойчивости предложил Хельфрих [62]. Вещество описывается двумя электропроводностями $\sigma_{\parallel}$ (вдоль локального директора $\mathbf{n}$) и $\sigma_{\perp}$ (перпендикулярно $\mathbf{n}$). Здесь мы интересуемся случаем, когда $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. Аналогично имеются две диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{\parallel}$ и $\varepsilon_{\perp}$. Мы будем исходить из плоской текстуры и исследуем влияние небольшого искажения, показанного на фото 12. Предполагается, что возникающие пространственные искажения отвечают длинам волн, гораздо большим шага спирали. Тогда можно использовать описание для плавных изменений, как в задаче в конце разд. 6.2. Выберем в качестве переменной смещение $u(\mathbf{r})$ холестерических плоскостей. Ось z направлена параллельно первоначальной оси спирали, и u измеряется вдоль z. Этот тип искажения, обсуждавшийся Хельфрихом, описывается следующим образом:

$$u = u_0 \exp(ik_x x) \sin(k_z z), \tag{6.76}$$

где $k_z = \pi/D$. Такой выбор соответствует условию $u = 0$ на обеих стеклянных пластинах ($z = 0$ и $z = D$), где D — толщина образца. Волновой вектор k_x будет выбран позднее так, чтобы инкремент неустойчивости был максимальным. Локально состояние можно также описать единичным вектором $\mathbf{d}$, перпендикулярным слоям. Здесь

$$\begin{aligned} d_z &\simeq 1, \\ d_x &\simeq -\frac{\partial u}{\partial x}. \end{aligned} \tag{6.77}$$

При таком описании для медленных изменений среда холестерика является одноосной с проводимостями

$$\begin{aligned} \sigma_{\parallel d} &= \sigma_{\perp} && \text{(вдоль } \mathbf{d}\text{)}, \\ \sigma_{\perp d} &= \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} + \sigma_{\perp}) && \text{(перпендикулярно } \mathbf{d}\text{)}. \end{aligned} \tag{6.78}$$

Заметим, что $\sigma_{\perp d} > \sigma_{\parallel d}$ для интересующего нас случая $\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$. Можно записать $\boldsymbol{\sigma}$, воспользовавшись диадами:

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{\perp d} + (\sigma_{\parallel d} - \sigma_{\perp d})\, \mathbf{d} : \mathbf{d}. \tag{6.79}$$

Аналогичное уравнение имеет место для тензора диэлектрической проницаемости.

Запишем ток $\mathbf{J}$, текущий по искаженной структуре. Ток $\mathbf{J}$ обусловлен полным полем E, являющимся суммой внешнего

поля E_0 и поля, вызванного зарядами Карра — Хельфриха:

$$\mathbf{J}=\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{E}. \tag{6.80}$$

Векторы **E** и **d** имеют небольшие компоненты вдоль x. С точностью до первого порядка мы видим, что J_z постоянно, а

$$J_x=\sigma_{\perp d}E_x+(\sigma_{\parallel d}-\sigma_{\perp d})E_0 d_x. \tag{6.81}$$

Условие сохранения заряда $\operatorname{div}\mathbf{J}=0$ приводит к $(\partial/\partial x)J_x=0$ или, наконец, к $J_x=0$. Это определяет поперечную компоненту поля

$$E_x=+E_0 d_x\frac{\sigma_{\perp d}-\sigma_{\parallel d}}{\sigma_{\perp d}}=-E_0\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\sigma_{\perp d}-\sigma_{\parallel d}}{\sigma_{\perp d}}. \tag{6.82}$$

Зная распределение поля, можно вычислить соответствующие плотности заряда:

1) плотность подвижных носителей заряда ρ_c дается соотношением

$$\rho_c=\frac{1}{4\pi}\operatorname{div}(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\mathbf{E})=\frac{\varepsilon_{\perp d}E_0}{4\pi}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\left\{\frac{\sigma_{\parallel d}}{\sigma_{\perp d}}-\frac{\varepsilon_{\parallel d}}{\varepsilon_{\perp d}}\right\}; \tag{6.83}$$

2) полная плотность заряда (подвижные заряды плюс поляризация диэлектрика) равна

$$\rho=\frac{1}{4\pi}\operatorname{div}\mathbf{E}=-\frac{E_c}{4\pi}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\frac{\sigma_{\perp d}-\sigma_{\parallel d}}{\sigma_{\perp d}}. \tag{6.84}$$

Вертикальная электрическая сила, обусловленная подвижными носителями, есть

$$\phi_c=\rho_c E_0. \tag{6.85}$$

Но это не вся электрическая сила. Имеется еще вклад ϕ_d, обусловленный следующими фактором: искажение структуры холестерика, описываемое величиной u, приводит к некоторому изменению тензора диэлектрической проницаемости и, таким образом, электростатической энергии. Мы можем найти ϕ_d из диэлектрического момента Γ_d, направленного по оси y и действующего на молекулы:

$$\Gamma_d=\frac{\varepsilon_{\parallel d}-\varepsilon_{\perp d}}{4\pi}E_0^2\left(\frac{E_x}{E_0}-d_x\right). \tag{6.86}$$

При бесконечно малом преобразовании $u(x)\to u(x)+\delta u(x)$ совершается работа (на единицу длины вдоль оси z)

$$\int\Gamma_d\delta d_x\,dx=-\int\Gamma_d\frac{\partial}{\partial x}\delta u(x)\,dx=\int\frac{\partial\Gamma_d}{\partial x}\delta u(x)\,dx.$$

Это означает, что

$$\phi_d=\frac{\partial\Gamma_d}{\partial x}=\frac{\varepsilon_{\parallel d}-\varepsilon_{\perp d}}{4\pi}E_0^2\frac{\sigma_{\parallel d}}{\sigma_{\perp d}}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{6.87}$$

где мы использовали уравнение (6.82). Полная электрическая сила, действующая на слои, равна

$$\phi_z = \phi_c + \phi_d = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{4\pi}\,\frac{\sigma_{\parallel}-\sigma_{\perp}}{\sigma_{\perp}}\,E_0^2\,\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \tag{6.88}$$

Интересно, хотя и не очевидно, что ϕ_z равно произведению полной плотности заряда ρ и поля смещения $D_0 = \varepsilon_{\parallel d}E_0$.

Мы должны теперь уравновесить ϕ_z упругой возвращающей силой $\phi_{\text{упр}}$. Вычислим $\phi_{\text{упр}}$ из результата задачи континуальной теории для плавных изменений (см. разд. 6.2). Плотность упругой энергии равна

$$F_{\text{кр. масшт}} = \frac{1}{2}K_2 q_0^2 k_z^2 u^2 + \frac{1}{2}\widetilde{K}k_x^4 u^2, \tag{6.89}$$

где $\widetilde{K} = {}^3/_8 K_3$.

Таким образом,

$$\phi_{\text{упр},z} = -(K_2 q_0^2 k_z^2 + \widetilde{K}k_x^4)\,u \tag{6.90}$$

Условие, определяющее порог, есть

$$\phi_z = -\phi_{\text{упр},z}. \tag{6.91}$$

Отношение

$$-\frac{\phi_{\text{упр},z}}{\phi_z} = (K_2 q_0^2 k_z^2/k_x^2 + \widetilde{K}k_x^2)\left(\frac{4\pi}{\varepsilon_{\parallel d}E_0^2}\right)\left(\frac{\sigma_{\perp d}}{\sigma_{\perp d}-\sigma_{\parallel d}}\right) \tag{6.92}$$

минимально, когда

$$k_x^2 = q_0 k_z (K_2/\widetilde{K})^{1/2}. \tag{6.93}$$

Это определяет длину волны искажения, которая первой становится неустойчивой при возрастании поля. Поскольку K_2 и $\widetilde{K}$ по величине сравнимы, то эта длина волны будет порядка среднего геометрического из шага спирали $P = 2\pi/q_0$ и толщины образца $D = \pi/k_z$. Для нашего анализа требуется, чтобы $k_z \ll q_0$. Это условие действительно удовлетворяется, если $D \gg P$. Тогда формула Хельфриха для критического поля будет

$$E_c^2 = \frac{8\pi}{\varepsilon_{\parallel d}}\left(\frac{\sigma_{\perp d}}{\sigma_{\perp d}-\sigma_{\parallel d}}\right)(K_2\widetilde{K})^{1/2}\,q_0\frac{\pi}{D} \tag{6.94}$$

Таким образом, критическое поле пропорционально $(PD)^{-1/2}$. В оригинальных экспериментах Хейльмейера шаг спирали P был малым. Напряжение DE_c было высоким, и, что самое главное, периодичность пространственной картины $(PD)^{1/2}$ была слишком малой для прямых оптических наблюдений. В более поздних экспериментах использовались смеси нематик — холестерик, где P велико и неустойчивость можно было исследовать более точ-

но [1]). Как показано на фото 12, выше порога волны образуют квадратную решетку, являющуюся суперпозицией двух волнообразных искажений, распространяющихся под прямым углом друг к другу. Зависимости E_c от P и D, а также пространственной длины волны от D [см. (6.93)] были детально проверены. Это дает самое сильное подтверждение идеи Хельфриха. Неустойчивость исследовалась также и в переменном поле [63]. В зависимости от частоты обнаружены два режима, приблизительно похожих на «режим проводимости» и «дизлектрический режим» в плоской текстуре МББА (см. разд. 5.3.4) [2]).

6.3.4. Моменты кручения, вызываемые тепловым потоком

В любой хиральной жидкости симметрия физических законов необычна, что, в частности, подчеркивал Помо [64]. Например, электрическое поле E может вызвать магнитный момент $\mathbf{M} = \alpha\, \mathbf{E}$! Правда, обычно эти эффекты очень малы. Однако в холестериках вследствие дальнего спирального упорядочения порядки величин гораздо более благоприятны для обнаружения этих эффектов. Интересный класс таких явлений проанализировал Лесли [65].

6.3.4.1. Уравнения переноса

Рассмотрим некоторый ток переноса $\mathbf{J}$, который может описывать электрический ток, а также тепловой или диффузионный потоки. С этим током связано сопряженное поле $\mathbf{E}$. Для трех перечисленных выше случаев соответственно имеем

$$\begin{aligned} &\mathbf{E} = -\nabla V \qquad (V \text{ — электрический потенциал}) \\ &\mathbf{E} = -\frac{\nabla T}{T}, \\ &\mathbf{E} = -\nabla \mu \qquad (\mu \text{ — химический потенциал диффундирующих веществ}) \end{aligned} \tag{6.95}$$

Источник энтропии, учитывающий течение, вращение директора и перенос, имеет вид

$$T\dot{S} = \mathbf{A} : \sigma' + \mathbf{h}\cdot\mathbf{N} + \mathbf{J}\cdot\mathbf{E}. \tag{6.96}$$

В качестве потоков определим величины $\mathbf{A}$, N и E, а в качестве сил — σ', $\mathbf{h}$ и $\mathbf{J}$. Этот выбор несколько несимметричен, поскольку E четно относительно обращения времени, а $\mathbf{A}$ и $\mathbf{N}$ — нечетны, но на практике он удобен.

---

[1]) *Gerritsma G.*, частное сообщение. Нестабильность для случая, когда толщина ячейки сравнима с шагом спирали, исследовали Беляев и Блинов [116*].— *Прим. ред.*]

[2]) Новый тип неустойчивости — "пузырьковые домены„ см. [122* — 124*]. — *Прим. ред.*

Феноменологические уравнения, связывающие потоки и силы, можно записать в виде

$$\sigma'_{\alpha\beta}=\sigma^{\text{н}}_{\alpha\beta}+\mu_1 n_\alpha(\mathbf{E}\times\mathbf{n})_\beta+\mu_2 n_\beta(\mathbf{E}\times\mathbf{n})_\alpha, \tag{6.97}$$

$$\mathbf{h}=\mathbf{h}^{\text{н}}+\nu\mathbf{n}\times\mathbf{E}, \tag{6.98}$$

$$\mathbf{J}=\sigma_\perp E+(\sigma_\parallel-\sigma_\perp)(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})\mathbf{n}+\nu\mathbf{n}\times\mathbf{N}-(\mu_1+\mu_2)\mathbf{n}\times(\mathsf{A}:\mathbf{n}). \tag{6.99}$$

В этих уравнениях $\sigma^{\text{н}}$ и $\mathbf{h}^{\text{н}}$ — стандартные вклады из нематодинамики [1]) [они являются линейными функциями A и $\mathbf{N}$, подробно определенными соотношениями (5.31) и (5.32)], а $\sigma_\perp$ и $\sigma_\parallel$ — обычные проводимости. Здесь появляются три новых коэффициента: μ_1, μ_2 и ν. Отметим знаки, появляющиеся в уравнении (6.99). Они отражают то обстоятельство, что $\mathbf{J}$ нечетно относительно обращения времени, а σ' и h — четны. Наконец, условие равновесия моментов кручения дает

$$\begin{aligned}\Gamma_z&=\sigma'_{yx}-\sigma'_{xy}=(\mathbf{n}\times\mathbf{h})_z,\\ \Gamma&=\mathbf{n}\times(\gamma_1\mathbf{N}+\gamma_2\mathsf{A}\cdot\mathbf{n})-\nu\mathbf{E}^{\text{н}}_\perp,\end{aligned} \tag{6.100}$$

где $\mathbf{E}_\perp$ — компонента $\mathbf{E}$, перпендикулярная $\mathbf{n}$, а ν связано с μ_1 и μ_2 тождеством

$$\nu=\mu_1-\mu_2. \tag{6.101}$$

Уравнение (6.100) показывает, что в холестерике поле $\mathbf{E}$, являющееся полярным вектором, может вызвать момент кручения (аксиальный вектор). Это возможно только потому, что холестерик отличается от своего зеркального отражения. Некоторые следствия, вытекающие из наличия перекрестных членов, обсуждали Лесли [65, 66] и Прост [67]. Мы рассмотрим один из этих эффектов.

6.3.4.2. Эффект Лемана

В капельке холестерика, на который действует температурный градиент, параллельный (или почти параллельный) оси спирали, возникает однородное вращение локальных молекулярных осей. Этот эффект наблюдал Леман [68] и позднее обсуждал Озеен [69] [2]). Его можно понять, исходя из уравнений Лесли [см. (6.97) — (6.99)]. Рассмотрим для простоты слой с плоской текстурой, причем ось спирали параллельна нормали к слою Oz в поле $\mathbf{E} = -\nabla T/T$, параллельном Oz. Легко убедиться, что в этой ситуации нет гидродинамического потока ($\mathsf{A}\equiv 0$). Уравнение для угла $\phi(z)$ между директором и фиксированной осью x в плоскости слоя

---

[1]) Индекс «Н» означает, что данная величина определена в гидродинамике.

[2]) См. также [125*].— *Прим. ред.*

имеет вид

$$\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = K_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - \nu E. \tag{6.102}$$

Граничные условия зависят от природы двух ограничивающих поверхностей:

1. Если мы имеем дело со свободно взвешенной пленкой, что, вероятно, не слишком отличается от случая капелек Лемана, то условие состоит в равенстве нулю момента на поверхности. Можно показать, что это дает

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial z}\right|_{z=0} = \left.\frac{\partial \phi}{\partial z}\right|_{z=D} = q_0, \tag{6.103}$$

если поверхности образца расположены при $z = 0$ и $z = D$. Тогда решение уравнения (6.102) есть

$$\phi = q_0 z - \frac{\nu E}{\gamma_1} + \text{const}, \tag{6.104}$$

и молекулы вращаются с однородной скоростью $\nu E/\gamma_1$.

2. Если одна поверхность $z = 0$ закреплена, а другая $z = D$ свободна, то граничные условия можно взять в виде

$$\begin{gathered} \phi(0) = 0, \\ \left.\frac{\partial \phi}{\partial z}\right|_{D} = q_0, \end{gathered} \tag{6.105}$$

и решение не будет зависеть от времени:

$$\phi = qz + \frac{1}{2} \frac{\nu E}{K_2} z^2.$$

Здесь q слегка отличается от первоначального значения q_0. Чтобы удовлетворить условиям (6.105), потребуем, чтобы

$$q = q_0 - \frac{\nu E}{K_2} D.$$

Величина, которую легче всего измерить в таком эксперименте,— угол на свободной поверхности

$$\phi(D) = q_0 D - \frac{1}{2} \frac{\nu E}{K_2} D^2. \tag{6.106}$$

Оценим порядок величины ν, исходя из соображений размерности. Если $\mathbf{E} = -\nabla T/T$, то ν имеет размерность энергии на единицу площади. Далее, ν должно исчезать вместе с q_0 и быть нечетно по q_0. Это дает

$$\nu = x K_2 q_0, \tag{6.107}$$

где x — неизвестный численный коэффициент. Оценка (6.107) дает

$$\frac{\phi(D, E) - \phi(D, 0)}{q_0 D} \sim x \frac{T(D) - T(0)}{T}.$$

Таким образом, искажение, обусловленное градиентом тепла, может быть вполне заметным. Конечно, эксперимент нужно проводить с подходящей смесью, у которой шаг фактически не зависит от температуры ($dq_0/dT = 0$).

6.4. Текстуры и дефекты в холестериках

Идеальная спиральная структура, которую мы обсуждали до сих пор, искажаясь, легко переходит в более сложные текстуры. Полный их обзор приведен в статье Фриделя [70]. С текстурами связаны различные сингулярные линии. Структура этих линий часто удивительно сложна. В настоящем разделе мы рассмотрим только простейшие типы текстур и линий.

6.4.1. Текстуры

6.4.1.1. Конфокальная текстура

Если обычная холестерическая жидкость, находившаяся вначале в изотропном состоянии, помещена между двумя стеклянными пластинами и охлаждается, обычно не получается простой плоской текстуры с осью спирали, перпендикулярной пластинам. Возникает другое расположение, в котором плоскости равной фазы искажаются, превращаясь в искривленные поверхности (фото 13).

Эта текстура легче всего получается в достаточно толстых образцах при использовании смесей холестериков и нематиков с шагом спирали P порядка 5 мкм. По существу она совпадает с конфокальной текстурой смектиков А, которая будет более подробно описана в гл. 7. И в холестериках, и в смектиках мы имеем дело со слоистыми структурами, которые легко деформируются при условии, что толщина слоев не меняется. Конечно, в холестериках эта толщина гораздо больше ($\sim$1 мкм), чем в смектиках ($\sim$20 Å), но геометрически картины похожи. Подробное обсуждение этих текстур, ясно выявляющее подобие и различие со смектиком А, провел Булиган [71]. Сходство текстур смектиков А и холестериков было источником недоразумений в старой литературе по этому вопросу. Одним из больших достижений Фриделя было доказательство того, что это подобие ограничивается определенными макроскопическими особенностями и что в молекулярном масштабе холестерики гораздо больше похожи на нематики, чем на смектики.

Чтобы разрушить конфокальную текстуру, часто бывает достаточно слегка сместить одну из стеклянных пластин [70].

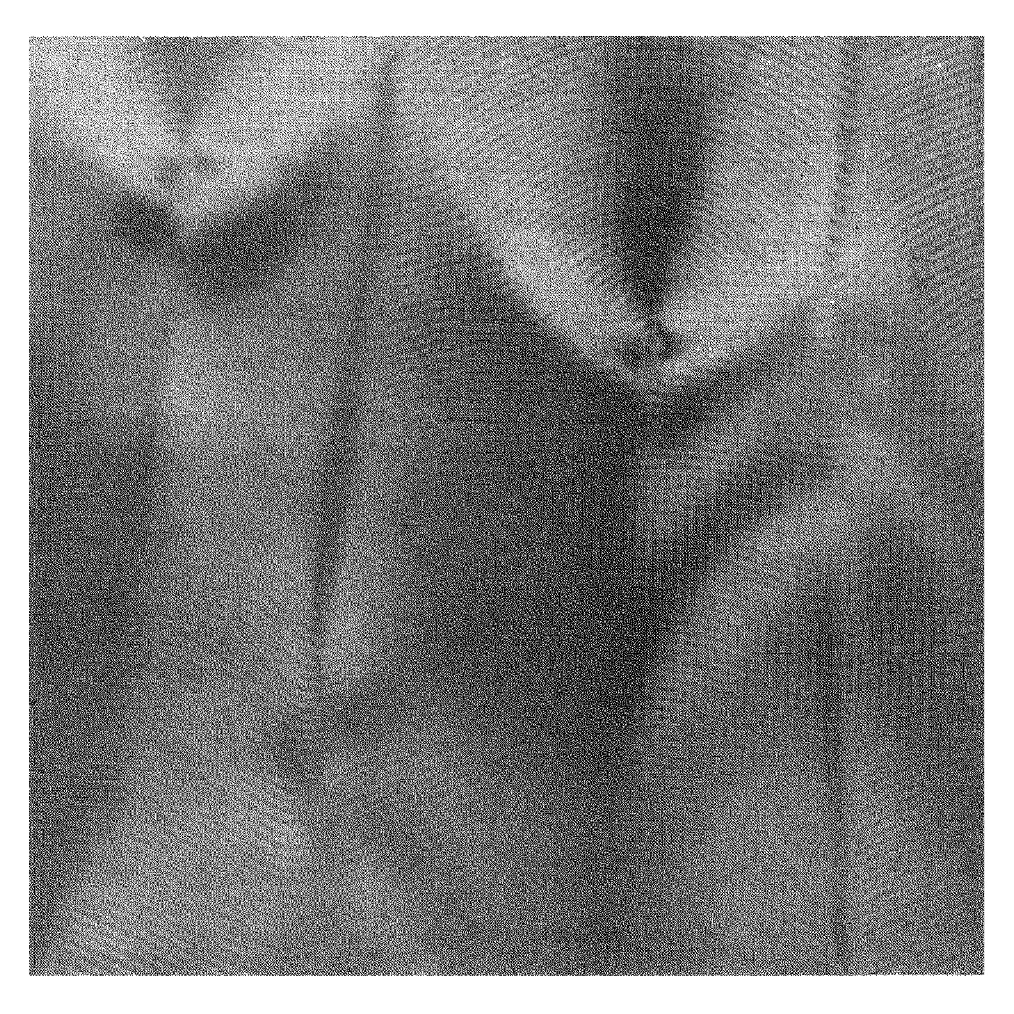


Фото 13. Конфокальная текстура в холестерике. (Любезно предоставил Булиган.)

Сравните с фото 17, где *показана аналогичная структура* для смектика А. Расположение поясняется на фиг. 7.1. Показанное здесь идеальное расположение встречается довольно редко. Обычно находят искаженную конфокальную текстуру [71].

6.4.1.2. Холестерические клинья

Для исследования спиральной структуры интересно поместить холестерик не между параллельными пластинами, а в клине с малым углом. Здесь нужно различать три случая:

1. Капелька с одной свободной поверхностью и с тангенциальными граничными условиями, как показано на фото 14. На нижней

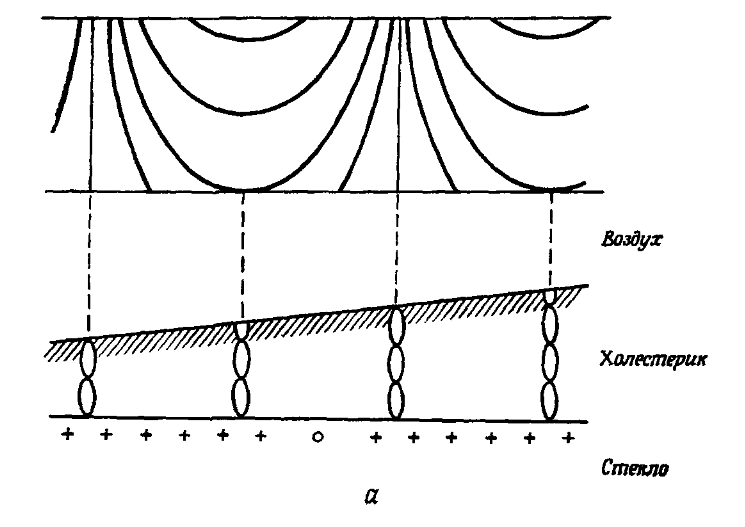


Фото 14. *а* — расположение молекул в капельке холестерика с тангенциальными граничными условиями.

На нижней части фигуры показана небольшая часть капельки, так что свободная поверхность составляет почти постоянный угол с горизонтальной плоскостью. На верхней части фигуры показано расположение молекул на свободной поверхности, если смотреть на каплю сверху. Молекулы на свободной поверхности образуют «арки»;

б — арки, обнаруженные методом декорирования [72].

пластине молекулы связаны и имеют определенную ориентацию, а на свободной поверхности их ориентация произвольна. Тогда может образоваться спираль с ее естественным шагом, и она нигде не будет искаженной. Ориентация молекул на свободной поверхности может быть определена либо оптическими методами, либо с помощью «поверхностного проявления» микроосаждением или пузырьками, как было объяснено в гл. 4. При этом возникает картина «арок», показанная на фото 14 [1]).

2. Холестерический клин между двумя ориентированными твердыми поверхностями (фото 15). В первых наблюдениях Гранжана [73] он был получен в зазоре между расщепленными листами слюды. В более поздних исследованиях [6] клин был образован двумя полированными стеклянными поверхностями. Важно понимать, что в данном случае число допустимых витков спирали квантовано: шаг спирали изменяется, как на фото 15, *a*. Можно найти локальный шаг, изучая величину оптического вращения, с помощью уравнений де Ври [см., например, уравнения (6.36)]. С помощью этого метода Кано [6] смог показать, что картина, представленная на фото 15, правильна. Половина локального шага спирали $P/2$ связана с локальной толщиной d соотношением

$$\frac{P}{2}=\frac{d}{n},$$

где n — целое число, выбранное так, чтобы P как можно меньше отличалось от первоначального значения P. Области с n и $n+1$ полувитками проявляются как резкий разрыв. Природа этого разрыва будет обсуждаться позднее в этом разделе.

Замечание. Как впервые показал Ро [74], наложением горизонтального поля H на капельку со свободной поверхностью можно произвести «закалку» ориентации на этой поверхности [2]) и перейти от случая 1 к случаю 2: при некотором критическом поле H_2 возникает ряд разрывов.

3. Структура, очень похожая на структуру в случае 2, возникает между двумя *параллельными* полированными пластинами (d фиксировано), если мы используем холестерик с градиентом концентрации, скажем, вдоль оси x. Первоначальный шаг спирали P_0 становится тогда функцией x. Реальный шаг спирали P квантован, но стремится остаться по возможности близким к $P_0(x)$. Это снова приводит к последовательным областям, разделенным теми же резкими разрывами непрерывности [75].

---

[1]) Аналогичные картины найдены на электронных микрофотографиях косых срезов кожи некоторых крабов, у которых строительные блоки также расположены по спирали [93, 94].

[2]) Направление упорядочения на поверхности не параллельно H, а составляет угол 45° с H. Это может быть понято с помощью элементарных вычислений магнитной энергии для спирали конечной длины [74].

6.4.1.3. Текстура «отпечатков пальцев»

У холестериков с большим шагом спирали непосредственно ниже точки просветления T_c часто наблюдается текстура, у которой ось спирали лежит *в плоскости пластины.* В этом случае проявляется «вид сбоку» на спираль, и измерение шага становится очень простым. Усложнения здесь небольшие:

1) иногда ось спирали отклоняется от плоскости, в которой находится препарат;

2) вблизи стекол, ограничивающих образец снизу и сверху, спираль должна исказиться, чтобы удовлетворить граничным условиям [76].

В целом текстура «отпечатков пальцев» чрезвычайно полезна для наблюдения некоторых эффектов (см. фото 16).

6.4.2. Сингулярные линии

Так же, как и в нематике, в холестериках мы находим некоторые сингулярные линии, где поле директора испытывает разрыв непрерывности. Но, поскольку первоначальная структура является спиралью, в холестерике эти линии гораздо более сложные [1]). По этой причине мы вначале обсудим их геометрию, а после этого перейдем к экспериментам.

1) Подробное исследование сингулярностей в холестериках провел Булиган [117*, 118*].— *Прим. ред.*

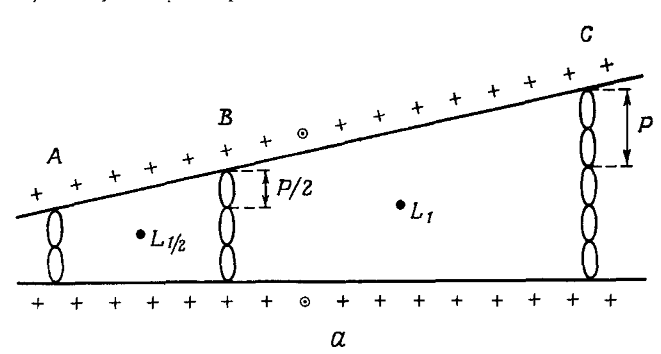


Фото 15. *а* — клин Кано.

Область *A* с двумя полувитками отделена от области *B* с тремя полувитками линией $L_{1/2}$ (силой $1/2$). Область *B* отделена от области *C* с пятью полувитками линией L_1 (силой 1);

б — вид линий в клине между цилиндрической линзой и плоской пластиной. (Любезно предоставила группа Орсе.)

Изображение соответствует случаю, когда поле отсутствует. Тонкие линии имеют силу $1/2$, толстые линии — силу 1;

в — то же, что и в случае *б*, но перпендикулярно линиям приложено поле $H \approx$ ≈ 8 кГс.

Линии $L_{1/2}$ не изменяются. На линиях L_1 образуются зигзаги.

б

в

Фото 16. *а* — **Текстура «отпечатков пальцев» вблизи границы раздела холестерика с изотропной фазой;** *б* — **дефекты в текстуре «отпечатков пальцев».** Заметим, **что все показанные дефекты содержат только λ-линии (нет энергии сердцевины).** (Любезно предоставили П. Клади и Ж. Ро.)

6.4.2.1. Процесс Вольтерра

Процесс, при котором в упорядоченной среде образуются сингулярные линии, очень давно предложил Вольтерра [77]. Приложение этого теоретического метода к холестерикам принадлежит Фриделю и Клеману [78, 79]. Здесь мы следуем их рассуждениям.

Будем исходить из идеальной спирали холестерика и выполним следующие операции:

1) «заморозим» холестерик, превратив его в твердое тело;
2) разрежем это твердое тело вдоль некоторой поверхности S, ограниченной линией L;
3) сместим одну сторону (скажем, S_1) разреза по отношению к другой стороне S_2 на некоторую величину $\mathbf{b}$ и, кроме того, повернем S_1 на угол Ω вокруг некоторой оси $\mathbf{v}$.

[После всех этих операций мы хотим обеспечить «согласование» смещенной части S_1 с S_2 вдоль всего разреза. Это налагает условие, чтобы смещение $\mathbf{b}$ и вращение (Ω, $\mathbf{v}$) принадлежали к операциям, допускаемым симметрией первоначальной спирали. Мы перечислим эти возможности ниже.]

4) заполним все возникающие пустоты дополнительным холестерическим веществом [1]. И, наоборот, если возникло перекрытие двух частей, уберем излишек;
5) «разморозим» объект. Директор $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ может перестроиться так, чтобы минимизировать энергию Франка. Одновременно, если в твердом объекте были локальные растяжения или сжатия, их можно убрать, смещая сами молекулы.

Поскольку две стороны S_1 и S_2 «согласованы», поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ не имеет разрыва на S. Но обычно оно имеет разрыв на L. Таким образом, в этом процессе образуется *сингулярная линия*, которую мы называем дисклинацией.

Какие операции ($\mathbf{b}$, Ω, $\mathbf{v}$) разрешены в частном случае холестериков? Здесь имеется ряд возможностей:

1. Смещение $\mathbf{b}$, перпендикулярное оси спирали, не оказывает влияния на директор. Оно может создать определенные локальные изменения плотности в замороженной системе, но при размораживании эти сжатия релаксируют» с помощью вязкого течения, к нулю. В результате не возникает никакого эффекта. Таким образом, этот тип смещения можно не рассматривать.
2. Смещение $\mathbf{b}$ вдоль оси спирали. Здесь, чтобы удовлетворить условиям «согласования», нужно положить

$$b = mP,$$

где m — целое или полуцелое число.

---

[1] Избыток вещества должен быть в том же состоянии и той же ориентации, что и первоначальная спираль. Тогда оно будет «согласовано» с S_1 и S_2.

3. Вращение $\Omega = 2m\pi$ вокруг оси $\mathbf{v}$, параллельной оси спирали. Однако легко видеть, что из-за винтовой симметрии спирали эта операция не отличается от операции 2.
4. Вращение $\Omega = 2m\pi$ с осью $\mathbf{v}$, перпендикулярной оси спирали. Эта операция разрешается симметрией в том (и только в том) случае, когда $\mathbf{v}$ либо параллельно, либо перпендикулярно локальному директору.

Конечно, можно использовать также любую комбинацию операций 1—4.

Полезно сравнить этот ряд разрешенных операций с разрешенными операциями в *нематике*. В последнем случае все смещения $\mathbf{b}$ становятся разрешенными и тривиальными. Единственная полезная операция — это вращение $\Omega = 2m\pi$ вокруг оси $\mathbf{v}$, перпендикулярной невозмущенному директору. Положение оси вращения $\mathbf{v}$ несущественно, поскольку два поворота (Ω) вокруг двух параллельных осей ($\mathbf{v}$ и $\mathbf{v}'$) отличаются только переносом. Это приводит к более простому процессу Вольтерра, описанному в гл. 4, когда каждая молекула вращается вокруг своего собственного центра тяжести. Для холестериков, однако, нужно использовать полный процесс.

6.4.2.2. *Простые дисклинации*

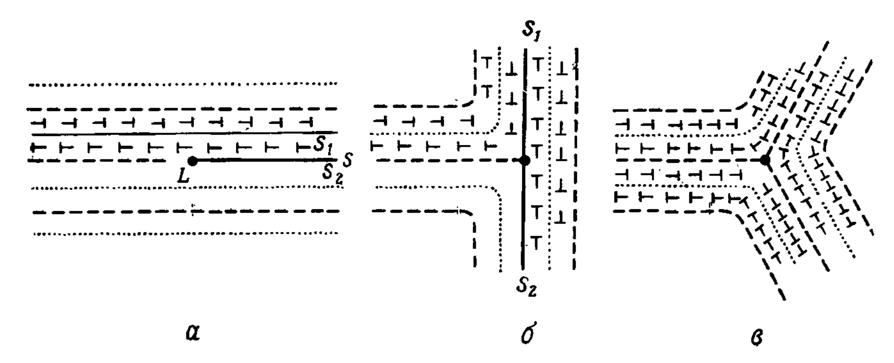
Рассмотрим теперь несколько примеров. Начнем с процесса Вольтерра, связанного с вышеупомянутой операцией 4. При этом достаточно рассмотреть случай, когда $\Omega = \pi$. Разберем сначала случай, когда ось вращения $\mathbf{v}$ перпендикулярна молекулам первоначальной спирали. Этот процесс показан на фиг. 6.17. В результате получается линия, называемая τ^-. Знак минус означает, что, после того как два края S_1S_2 были разделены, мы должны заполнить некоторую пустоту. На фиг. 6.18 показана линия λ^-, где вращение Ω параллельно локальному директору.

Если мы будем двигать два края в противоположных направлениях, так что вещество придется убирать, а не добавлять, то получим две другие линии, называемые λ^+ и τ^+ (фиг. 6.19). На практике между λ- и τ-линиями имеется важное различие. На λ-линии директор *непрерывен*: сингулярность типа сердцевины отсутствует [1]). С другой стороны, у τ-линии есть сердцевина, и она обладает более высокой энергией.

Нужно учитывать, что изолированную λ- или τ-линию нелегко деформировать. Это можно понять, исходя из процесса Вольтерра. Если мы хотим получить линию L с низкой энергией, то вблизи от нее относительные смещения двух краев S_1 и S_2 должны остаться

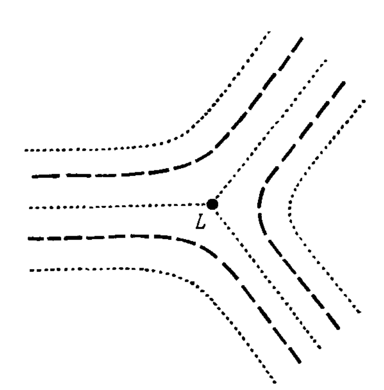
---

[1]) Этот случай напоминает вытекание в третье измерение, которое описано для дисклинаций целой силы в нематиках (см. гл. 4).



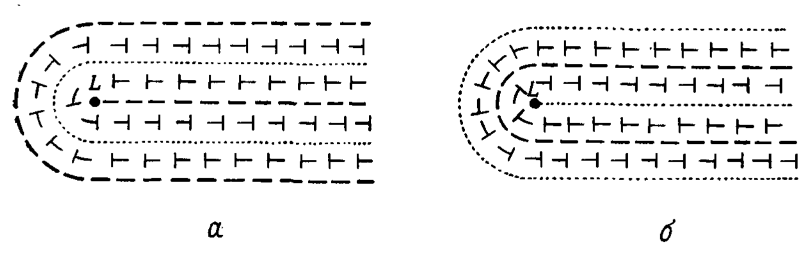
Фиг. 6.17. Процессы Вольтерра. Пример: образование τ^--линии в холестерике.

а — вещество разрезано по полуплоскости S; *б* — два края разреза повернуты вокруг оси L относительно друг друга на угол π ($+\pi/2$ для S_1 и $-\pi/2$ для S_2). Пустое пространство, оставшееся справа, заполняется затем холестерическим веществом, «согласованным» с полем директора на полуплоскостях S_1 и S_2; *в* — структура релаксирует: остается сингулярная линия L. Пунктир — оптическая ось перпендикулярна плоскости листа; штрих — ось параллельна плоскости листа; «гвоздики» — ось наклонена.



Фиг. 6.18. Структура λ^--линии.

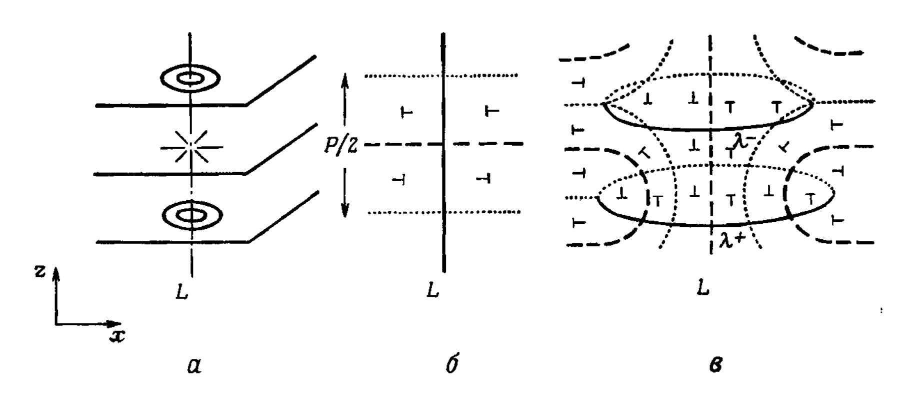
Заметим, что поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на самой линии непрерывно и у линии нет сердцевины.



Фиг. 6.19. *а* — τ^+-линия; *б* — λ^+-линия (сердцевины нет).

небольшими. Чтобы достичь этого, нужно, чтобы ось вращения ν совпадала с L. Это означает, что L является прямой линией.

Обратимся теперь к линиям, образованным операцией 2 или ее эквивалентом 3. Они называются χ-линиями. С каждой χ-линией связана определенная величина силы m. Эту χ-линию можно



Фиг. 6.20. Структура χ-линии (силой +1), перпендикулярной холестерическим плоскостям.

а — упрощенная модель с сильным разрывом непрерывности в сердцевине; *б* — та же модель, но расположение в одной диаметральной плоскости (xy); *в* — модель диссоциированной линии: особенности типа сердцевины на оси нет. Линия окружена периодической системой колец λ, показанных здесь в перспективе [80].

рассматривать с двух точек зрения: как *дислокацию* в системе слоев (согласно операции 2) или как *дисклинацию* в закрученном нематике (согласно операции 3).

Схематический пример показан на фиг. 6.20. Заметим, что χ-линия более гибкая, чем λ- или τ-линии. Если мы образуем χ-линию вращением вокруг оси ν, параллельной оси спирали (операция 3), то мы вводим относительные смещения S_1 и S_2, которые перпендикулярны оси и могут релаксировать в результате вязкого течения. Эти смещения не увеличивают энергию линии. Таким образом, χ-линия не обязана совпадать со своей осью вращения ν, и она может быть ориентирована в разных направлениях.

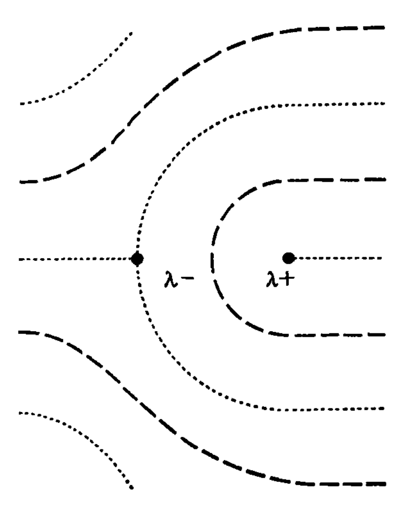
6.4.2.3. *Диссоциация χ-линии*

Мы видели в гл. 4, что в нематических жидкостях дисклинации с *целой* силой m, вообще говоря, неустойчивы. Похожий эффект обнаружен и в холестериках. Рассмотрим, например, χ-линию с силой $m/2$, перпендикулярную оси спирали z и параллельную оси (фиг. 6.20). На первый взгляд по аналогии с урав-

нением (4.1) мы можем ожидать вокруг линии расположения [81]

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + m\psi + \alpha_0), \\ n_y &= \sin(q_0 z + m\psi + \alpha_0), \\ n_z &= 0, \end{aligned} \tag{6.108}$$

где $\operatorname{tg}\psi = z/x$ и α_0 — постоянная. Это соответствует сильной особенности поля директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ на линии ($x \to 0$, $z \to 0$). Эта



Фиг. 6.21. Линия силой 1, перпендикулярная оси спирали и диссоциированная на пару $\lambda^-\lambda^+$.
Это соответствует толстым линиям на фото 15, *б*.

особенность, возможно, имеет смысл при $m = \pm 1/2$ [1]). Но для $m = \pm 1$ χ-линия будет стремиться *диссоциировать* на пару

$$\chi^{(1)} \to \lambda^+ + \lambda^-,$$

как показано на фиг. 6.21. Это энергетически выгодно, поскольку обе λ-линии не имеют особенностей типа сердцевины. Пара $\lambda^+\lambda^-$ называется P-парой, поскольку вещество с одной стороны ($X \to +\infty$) имеет два лишних холестерических слоя (или один полный виток P) по сравнению с веществом на другой стороне ($X \to -\infty$).

Этот важный процесс диссоциации предложили Клеман и Фридель [78]. Аналогичная (хотя и более сложная) диссоциация, вероятно, имеет место для χ-линий, расположенных наклонно по отношению к плоскостям холестерика [80].

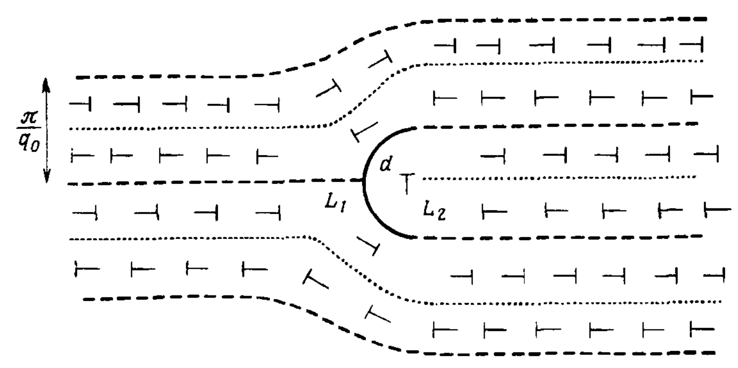
---

[1]) Мы должны указать, что уравнение (6.108), хотя оно и справедливо для закрученного нематика, для холестерика является нестрогим.

Можно задаться вопросом, имеет ли место диссоциация для χ-линий полуцелой силы. На самом деле можно рассмотреть процесс

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) \to \lambda^{+} + \tau^{-},$$

который показан на фиг. 6.22, или аналогичный процесс $\chi\ (^1/_2) \to \lambda^{-} + \tau^{+}$. Однако теперь в конечном состоянии мы имеем



Фиг. 6.22. Линия силой $^1/_2$, диссоциированная на пару $\lambda^+\tau^-$. Такова, возможно, структура тонких линий на фото 15, *б*.

τ-линию с конечной энергией сердцевины. Как пояснялось в гл. 4, для линии полуцелой силы нельзя исключить особенность типа сердцевины. Таким образом, не очевидно, что диссоциация на $\lambda\tau$-пару действительно понизит энергию ($\lambda\tau$-пару часто называют $P/2$-парой).

6.4.2.4. Наблюдение линейных дефектов

Наиболее непосредственно λ-линии и $\lambda^+\lambda^-$-пары проявляются в текстуре «отпечатков пальцев» (фото 16). Но при количественных исследованиях большую точность дают наблюдения дефектов в плоской текстуре. Для создания линий, *перпендикулярных оси спирали*, в частности, полезны два метода: один статический и один динамический.

1. *Клин Кано* (фото 15). В *тонких* клиньях разрывы непрерывности, исследованные Кано [6], всегда, как оказалось, разделяют области с n и $n + 1$ полувитками. Кано вначале интерпретировал их как поверхностные сингулярности, но вскоре стало ясно, что эти разрывы должны быть сингулярными линиями с силой $^1/_2$. В *более толстых* клиньях группа Орсе позднее наблюдала систематическое появление линий с силой 1, отделяющих n полувитков от $n + 2$ [82, 83]. В то время причина этой аномальной устойчи-

вости «двойных» линий казалась совершенно таинственной. Фридель и Клеман разрешили парадокс в модели пары $\lambda^+\lambda^-$, избежав каких-либо особенностей типа сердцевины. Если перпендикулярно линиям и оси спирали приложено магнитное поле H, возникает зигзагообразная конформация двойной линии (фото 15, *в*), как только $H > H_z$, где H_z — некоторое критическое поле порядка $H_c/2$ (H_c — критическое поле «раскручивания» спирали). С другой стороны, простые линии нечувствительны к полю. Эту разницу в поведении разъяснил Клеман [78, 79]. Были проделаны эксперименты со смесями нематика и холестерика, у которых $\chi_a > 0$. Тогда, как мы видели выше в этой главе, спираль предпочитает ориентироваться своей осью перпендикулярно полю. В области между λ^+ и λ^- (фиг. 6.21) ось спирали направлена вдоль оси x, и эта область является, таким образом, конформацией с высокой магнитной энергией. В зигзагообразной конформации магнитная энергия понижается. Клеман качественно показал, что $H_z \sim H_c/m$, где $m/2$ — сила линии. Таким образом, линия с силой 1 имеет $H_z \sim H_c/2$ в соответствии с наблюдаемым значением.

Наблюдения не позволяют сделать вывод о структуре линий с силой $^1/_2$. Например, то обстоятельство, что поле не влияет на эти линии, так же хорошо объясняется чистой χ-моделью, как и $\lambda\tau$-моделью, где $H_z \sim H_c$, и, таким образом, H_z не должно проявляться. Некоторые качественные оптические особенности [82, 83] заставляют предположить, что могут присутствовать оба типа линий (диссоциированные и недиссоциированные) с силой $^1/_2$ в зависимости от толщины образца. Выяснить это трудно, но можно предложить следующий метод. Полимеризовать холестерик в клине Кано, используя, например, в качестве одного из компонентов холестерилакрилат [84, 85], и изучить получившуюся замороженную текстуру под электронным микроскопом.

2. *Механическое кручение*. Этот метод генерации линий является аналогом метода Мейера для нематиков (гл. 4). Плоская холестерическая текстура с N_0 полувитками создается между двумя полированными стеклянными пластинами. Затем резко изменяется кручение либо путем вращения одной пластины, либо путем изменения зазора, либо комбинацией обоих процессов. В равновесном для этих новых условий состоянии оптимальное число витков N_f обычно отличается от N_0. Превращение N_0 в N_f достигается при миграции петель дисклинации. При соответствующей осторожности можно создать линии с силами $^1/_2$ или 1 [80] и измерить их линейное натяжение или их подвижность.

До сих пор мы обсуждали только образование линий, перпендикулярных оси спирали. Чтобы наблюдать появление χ-линий, *параллельных* этой оси, удобно применить следующий способ [80]. Смесь холестериков помещается между стеклянной стенкой и свободной поверхностью (тангенциальные граничные условия). Мед-

ленным испарением пассивного растворителя получают переход от изотропной жидкости к холестерику. Тогда получается плоская текстура, содержащая несколько вертикальных χ-линий. Ее вид напоминает шлирен-текстуру. Каждая χ-линия оптически проявляется как ядро. Так же, как это делалось для нематиков, наблюдая текстуру между скрещенными призмами Николя, можно определить силу $m/2$ линий.

Большая часть линий, как оказывается, имеет целую силу и, по оптическим наблюдениям, довольно толстую сердцевину. Они, вероятно, диссоциированы на пары, но геометрия этих пар сложна и пока полностью не выяснена. Линии полуцелой силы появляются реже и как будто имеют более тонкую сердцевину. Подробные наблюдения и возможные модели для обоих типов описаны в докторской диссертации Ро [80].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mathieu J. P.*, Bull. Soc. fr. Minér. Crystallogr., **62**, 174 (1939).
2. *Berreman D. W.*, *Scheffer T. J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **11**, 395 (1970).
3. *Billard J.*, Mol. Cryst., **3**, 227 (1968).
4. *Taupin D.*, Journ. Phys. (Fr.) Collog., **69**, Suppl. C4, 32 (1969).
5. *Mauguin C.*, Bull. Soc. fr. Minér. Crystallogr., **34**, 3 (1911).
6. *Cano R.*, Bull. Soc. fr. Minér. Crystallogr., **90**, 333 (1967).
7. *De Vries H.*, Acta Cryst., **4**, 219 (1951).
8. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
9. *Levelut A.*, *Billard J.*, Acta Cryst., **26A**, 390 (1970).
10. *Baessler H. et al.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **6**, 329 (1970).
11. *Fergason J.*, в книге: Liquid crystals (Proceeding of the second Kent conference), Gordon and Breach, New York, 1966, p. 89.
12. *Fergason J.*, *Goldberg N.*, *Nadalin R.*, в книге: Liquid crystals (Proceeding of the second Kent conference), Gordon and Breach, New York, 1966, p. 105.
13. *Adams J.*, *Haas W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **11**, 229 (1970).
14. *Alben R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **20**, 231 (1973).
15. *Magne M.*, *Pinard P.*, Journ. Phys. (Fr.) Collog., **30**, Suppl. C4, 117 (1960).
16. *Fergason J.*, Scient. Am., **211**, 77 (1964).
17. *Fergason J.*, Mol. Cryst., **1**, 309 (1966).
18. *Ennulat R.*, *Fergason J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **13**, 149 (1971).
19. *Crissey J.*, Journ. invest. Derm., **43**, 89 (1965).
20. *Selawry O.*, Mol. Cryst., **1**, 495 (1966).
21. *Gautherie M.*, Journ. Phys. (Fr.) Collog., **30**, Suppl. C4, 122 (1969).
22. *Hansen J.*, *Fergason J.*, *Okaya A.*, Appl. Opt., **3**, 387 (1964).
23. *Keilmann F.*, Appl. Opt., **9**, 1319 (1970).
24. *Iizuka K.*, Electr. Lett., **5**, 27 (1968).
25. *Ennulat R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **8**, 247 (1969).
26. *Cano R.*, *Chatelain P.*, Compt. rend., **259B**, 252 (1964).
27. *Adams J.*, *Haas W.*, *Wysocki J.*, в книге: Liquid crystals and ordered fluids, Plenum Press, New York, 1970, p. 463.
28. *Baessler H.*, *Labes M.*, Journ. Chem. Phys., **52**, 631 (1970).
29. *Adams J.*, *Haas W.*, *Wysocki J.*, Phys. Rev. Lett., **22**, 92 (1969).
30. *Adams J.*, *Haas W.*, *Wysocki J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **7**, 371 (1969).
31. *Jenkins J. T.*, Thesis, Johns Hopkins University, 1969.

32. *Haas W., Adams J., Flannery J. B.*, Phys. Rev. Lett., 24, 577 (1970).
33. *Muller J. H.*, Mol. Cryst., 2, 167 (1966).
34. *Sackmann E., Meiboom S., Snyder L. C.*, Journ. Amer. Chem. Soc., 89, 5982 (1967).
35. *Wysocki J., Adams J., Haas W.*, Phys. Rev. Lett., 20, 1025 (1968).
36. *Wysocki J., Adams J., Haas W.*, Phys. Rev. Lett., 21, 1791 (1968); Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 471 (1969).
37. *Durand G., Leger L., Rondelez F., Veyssie M.*, Phys. Rev. Lett., 22, 227 (1969).
38. *Meyer R. B.*, Appl. Phys. Lett., 14, 208 (1969).
39. *Kahn F. J.*, Phys. Rev. Lett., 24, 209 (1970).
40. *Heilmeier G., Goldmacher J.*, Journ. Chem. Phys., 51, 1258 (1969).
41. *De Gennes P. G.*, Solid State Comm., 6, 163 (1968).
42. *Meyer R. B.*, Appl. Phys. Rev., 14, 208 (1968).
43. *Meyer R. B.*, Thesis, Harvard University, 1969.
44. *Luckhurst G., Smith H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 20, 319 (1973).
45. *Chou B., Cheung L., Meyer R. B.*, Solid State Comm., 12, 977 (1972).
46. *Regaya B., Gasparoux H., Prost J.*, Rev. Phys. Appl., 7, 83 (1972).
47. *Helfrich W.*, Appl. Phys. Lett., 17, 531 (1970).
48. *Hurault J. P.*, Journ. Chem. Phys., 59, 2068 (1973).
49. *Rondelez F., Hulin J. P.*, Solid State Comm., 10, 1009 (1972).
50. *Rondelez F., Arnould H.*, Compt. rend., **273B**, 549 (1971).
51. *Leslie F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 7, 407 (1969).
52. *Fan C., Kramer K., Stephen M.*, Phys. Rev., 2A, 2482 (1970).
53. *Gasparoux H., Prost J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 22, 25 (1973).
54. *Brochard F.*, Journ. Phys. (Fr.), 32, 685 (1971).
55. *Martinoty E., Candau S.*, Phys. Rev. Lett., 28, 1361 (1972).
56. *Pincus P.*, Compt. rend., **267B**, 1290 (1968).
57. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1954.
58. *Sakamoto K., Porter R., Johnson J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 443 (1969).
59. *Pachan J., March D.*, Journ. Chem. Phys., 57, 1193 (1972).
60. *Helfrich W.*, Phys. Rev. Lett., 23, 372 (1969).
61. *Heilmeier G. H., Goldmacher J. E.*, Proc. IEEE, 57, 34 (1969). (Имеется перевод: ТИИЭР, 57, 41 (1969).)
62. *Helfrich W.*, Journ. Chem. Phys., 55, 839 (1971).
63. *Arnould H., Rondelez F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 26, 11 (1974).
64. *Pomeau Y.*, Phys. Lett., 34A, 143 (1971).
65. *Leslie F.*, Proc. Roy. Soc., **A307**, 359 (1968).
66. *Leslie F.*, Proc. 5th Faraday Symp., 1972.
67. *Prost J.*, Solid State Comm., 11, 183 (1972).
68. *Lehmann O.*, Ann. Phys., 2, 649 (1900).
69. *Oseen C. W.*, Trans. Faraday Soc., 29, 883 (1933).
70. *Friedel G.*, Ann. Phys., 18, 273 (1922).
71. *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), 33, 715 (1972).
72. *Cladis P., Kleman M., Pieranski P.*, Compt. rend., **273B**, 275 (1971).
73. *Grandjean F.*, Compt. rend., **172B**, 71 (1921).
74. *Rault J.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 143 (1972).
75. *Kelker H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 15, 347 (1972).
76. *Kleman M., Cladis P.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 16, 1 (1972).
77. *Friedel J.*, Dislocations, Pergamon Press, London, 1964. (Имеется перевод: *Ж. Фридель*, Дислокации, «Мир», М., 1967.)
78. *Kleman M., Friedel J.*, Journ. Phys. (Fr.) 30, Suppl. C4, 43 (1969).
79. *Kleman M.*, в книге: Fundamental aspects of dislocation theory, eds. Simmons, de Wit, Bullough, Natn. Bur. Stand. spec. pub., 317, I, 607 (1970).

80. *Rault J.*, Doctoral Thesis, Orsay, 1972.
81. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., **317B**, 1 (1968).
82. *Orsay Group on liquid crystals*, Phys. Lett., **28A**, 687 (1969).
83. *Orsay Group on liquid crystals*, Journ. Phys. (Fr.), **30**, Suppl. C4, 38 (1969).
84. *Strelecki L.*, *Liebert L.*, Bull. Soc. chim. Paris. № 2, 597, 603, 605 (1973).
85. *Bouligand Y.*, *Cladis P.*, *Liebert L.*, *Strelecki L.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 25, 233 (1974).
86. *Kassubeck G.*, *Meier G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 8, 305 (1969).
87. *Oseen C. W.*, Trans. Faraday Soc., 29, 833 (1933).
88. *Adams J.*, *Haas W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **15**, 27 (1971).
89. *Dolphin J.*, Journ. Chem. Phys. (1973) (в печати).
90. *Gerritsma G.*, *Van Zanten P.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **15**, 267 (1971).
91. *Gerritsma G.*, *Van Zanten P.*, Phys. Lett., **37A**, 47 (1971).
92. *Wysocki J.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 3865 (1969).
93. *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), **30**, Suppl. C4, 90 (1969).
94. *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl, C1, 331 (1975).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

95*. *Беляков В. А.*, *Дмитриенко В. Д.*, ФТТ, **15**, 2724 (1973).
96*. *Кац Е. И.*, ЖЭТФ, 59, 1854 (1970).
97*. *Зельдович Я. Б.*, ЖЭТФ, **67**, 2357 (1974).
98*. *Дмитриев С. Г.*, ЖЭТФ, **65**, 2466 (1973).
99*. *Tur M.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 29, 345 (1975).
100*. *Толмачев А. В.*, *Сонин А. С.*, ФТТ, **17**, 3096 (1975).
101*. *Harada T.*, *Crooker P.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **30**, 79 (1975).
102*. *Сонин А. С.*, *Толмачев А. В.*, *Тищенко В. Г.*, *Рак В. Г.*, ЖЭТФ, 68, 1951 (1975).
103*. *Adams J.*, *Haas W.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **30**, 1 (1975).
104*. *Pollmann P.*, *Stegemeyer H.*, Chem. Phys. Lett., **20**, 87 (1973).
105*. *Ciliberti D. F.*, *Dixon G. D.*, *Scala L. C.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **20**, 27 (1973).
106*. *Malet G.*, *Marignan J.*, *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.) Lett., **36**, 317 (1975).
107*. *Marighan J.*, *Malet G.*, *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), **37**, 365 (1976).
108*. *Беляков В. А.*, *Дмитриенко В. Е.*, ФТТ, **17**, 491 (1975).
109*. *Блинов Л. М.*, УФН, **114**, 67 (1974).
110*. *Кац Е. И.*, ЖЭТФ, **63**, 329 (1972).
111*. *Parsons J. D.*, *Hayes C. F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 29, 295 (1975).
112*. *Dyro J. F.*, *Edmonds P. D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 29, 263 (1975).
113*. *Friedman E. M.*, *Porter P. S.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **31**, 47 (1975).
114*. *Dubois Violette E.*, Journ. Phys. (Fr.), **34**, 107 (1973).
115*. *Parsons J. D.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, 1363 (1975).
116*. *Беляев С. В.*, *Блинов Л. М.*, ЖЭТФ, **70**, 184 (1976).
117*. *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), **34**, 1011 (1973).
118*. *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), **35**, 959 (1974).
119*. *Толмачев А. В.*, *Сонин А. С.*, Кристаллогр., **21**, 794 (1976).
120*. *Галанов Е. К.*, Опт. спектроскоп., **41**, 440 (1976).
121*. *Kagawa V.*, *Hatakeyama T.*, Appl. Phys. Lett., **29**, 71 (1976).
122*. *Bhide V. E.*, *Chandra S.*, *Jain S. C.*, *Medheker R. K.*, Journ. Appl. Phys., **47**, 120 (1976).
123*. *Kawachi M.*, *Kogure O.*, Japan Journ. Appl. Phys., 15, 1557 (1976).
124*. *Akahane T.*, *Tako T.*, Japan Journ. Appl. Phys., 15, 1559 (1976).
125*. *Shaninpoor M.*, Rheol. Acta, 15, 215 (1976).

7

СМЕКТИКИ

... где цветущая тайна предлагает себя тому,
кто хочет ее сорвать.

Г. АПОЛЛИНЕР

7.1. Симметрия основных смектических фаз

В гл. 1 мы описали основные смектические фазы А, В и С. Мы подчеркнули, что все они характеризуются *слоистой структурой*. В большинстве случаев слои довольно толстые (20—30 Å), и при рентгеноструктурных исследованиях они дают характерные брэгговские отражения под малыми углами.

Внутри этого широкого класса слоистых веществ мы можем различить две основные группы [1, 2]:

Группа 1. Каждый слой представляет собой двумерную жидкость (порядок отсутствует).

Группа 2. Каждый слой обладает некоторыми чертами двумерного твердого тела (имеется порядок).

Эти две группы существенно отличаются, хотя их существование как отдельных групп было обнаружено не так давно. Фридель знал о существовании только группы 1, тогда как и Герман и Александер [3] начали с изучения соединений, относящихся только к группе 2. Позднее Герман [1, 2] включил в свою классификацию смектиков обе возможности.

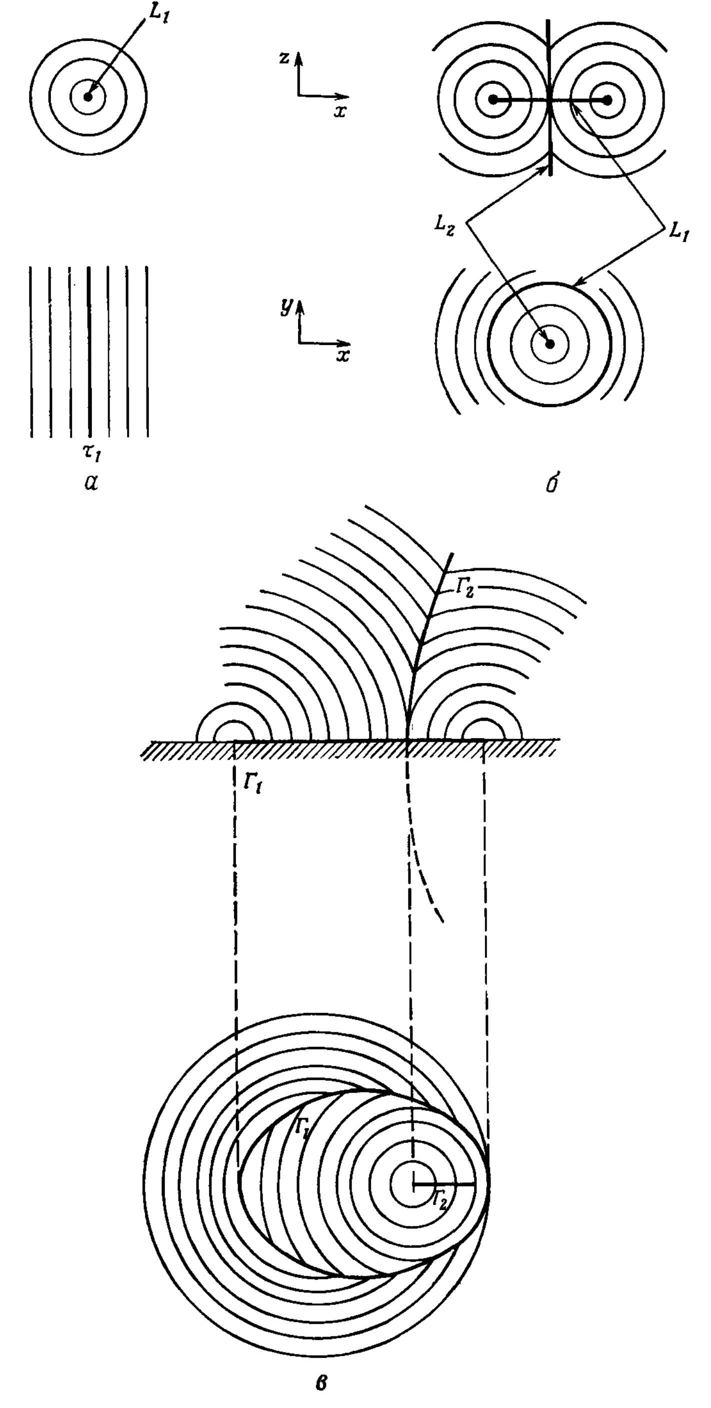
7.1.1. «Жидкие» слои (порядок отсутствует)

7.1.1.1. Основные свойства

Главные особенности, связанные с жидкими слоями, следующие:

1. Картина рентгеновского рассеяния под большими углами диффузная и похожа на картину для жидкостей. Дополнительных рефлексов нет.

2. Все слои могут скользить относительно друг друга, и их идеальная плоская упаковка легко деформируется в более сложное расположение с искривленными слоями. Единственное строгое требование состоит в сохранении расстояния



Фиг. 7.1. Образование конфокальной текстуры.

а — простое «слоеное», или «миелиновое», расположение, образующее трубку; *б* — трубка замыкается в тор: видны две сингулярные кривые (круг и прямая линия); *в* — обобщение: круг становится эллипсом, прямая становится гиперболой. При тангенциальных граничных условиях для молекул эллипс часто «приклеивается» к ограничивающей поверхности.

между слоями (фиг. 7.1). Это приводит к так называемой *конфокальной текстуре*, обсуждавшейся в [4—6] и показанной на фото 17.

Физическая причина слоистого строения не до конца понята, но, вероятно, связана с *эффектом сегрегации*. Ароматические

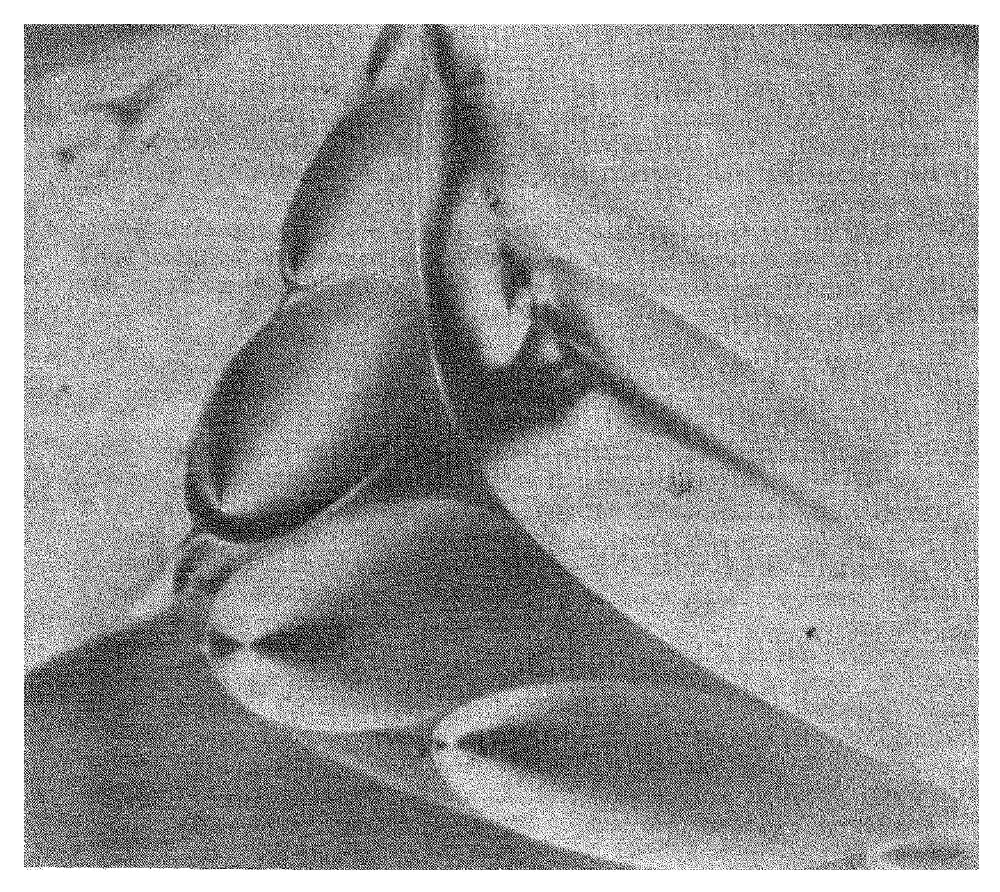


Фото 17. Типичные конфокальные текстуры в смектике А. (Любезно предоставил К. Вильямс.)

Эллипсы лежат точно на границе образца смектика с покровным стеклом. (Изображение получено от этой плоскости.) Гиперболы перпендикулярны плоскости листа. В данном примере разные эллипсы группируются в сверхструктуры (полигоны): обсуждение этой сверхструктуры см. в работе [6].

части разных молекул стремятся сблизиться друг с другом, и то же самое происходит с алифатическими цепями на концах молекул.

Все эти особенности найдены как у *смектиков* А, так и у *смектиков* С. Обсудим теперь качественное различие между ними.

7.1.1.2. Двуосные и одноосные смектики

Одноосный смектик должен обладать оптической осью, перпендикулярной слоям. Он называется смектиком А. Двуосные смектики могут быть разных типов. Мы будем классифицировать их, предполагая, что тензора диэлектрической проницаемости (или другого подобного тензора) достаточно для полной характеристики локальной симметрии[1]).

Следуя обозначениям гл. 2, введем для анизотропной части исследуемого тензора символ $Q_{\alpha\beta}$. Задача состоит в нахождении ориентации трех ортогональных главных осей $Q_{\alpha\beta}$ относительно смектических плоскостей. Здесь имеются, по-видимому, три возможности:

1. Одна из осей совпадает с нормалью z к смектическим плоскостям, а две другие оси ξ и η, лежащие в плоскости (xy), должны быть неэквивалентными (за исключением случая смектиков А). Это соответствует

$$Q_{\xi\xi} \neq Q_{\eta\eta},$$
$$Q_{\xi\eta} = Q_{\eta z} = Q_{\xi z} = 0.$$

Такая возможность, впервые отмеченная Мейером и Мак-Милланом [7] в связи с конкретной моделью, может возникнуть, если, например, бензольные кольца молекул обнаруживают сильную тенденцию устанавливаться параллельно друг другу. К моменту написания этой книги практическое существование смектиков этого типа не было продемонстрировано, но в будущем они могут проявиться. Мы будем обозначать их C_{M}, где М — сокращенное обозначение фамилии Мак-Миллан.

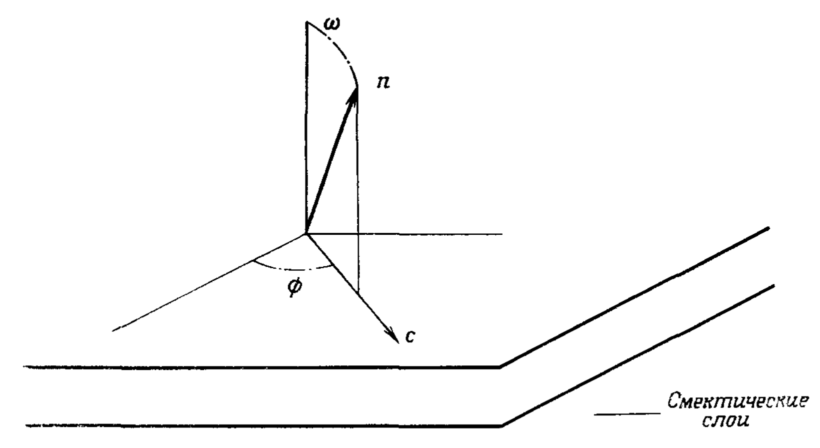
2. Если z не является главной осью, можно еще сохранить некоторую симметрию, предположив, что одна из главных осей, которую мы будем называть η, остается в плоскости слоя. Другие оси (ξ и ζ) наклонены. Мы будем обозначать через ω угол между осями ζ и z. Плоскость $(z\zeta)$ является плоскостью симметрии структуры. Соответствующим выбором всегда можно совместить оси y и η. Это приводит к следующему виду тензора Q:

$$Q_{zz},\ Q_{xz},\ Q_{xx} \neq 0,$$
$$Q_{xx} \neq Q_{yy} \neq 0.$$

Физически это означает, что такая фаза получается с помощью молекул, упорядоченных, как в нематике, но с директором **n**,

[1]) Это исключает определенные возможности, например сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические смектики, которые пока, по-видимому, в ахиральных системах не обнаружены. Специальный случай хиральных смектиков С будет обсуждаться в этой главе позже.

наклоненным на угол $\sim\omega$ относительно нормали к плоскостям [1]). Имеется ряд данных (рассеяние рентгеновских лучей и более косвенные данные), указывающих, что такая картина имеет место для обычных двуосных смектиков. Мы сохраним наименование «смектик С» за этим семейством. Физическая причина наклона в настоящее время не очень ясна. Одно из возможных объяснений



Фиг. 7.2. Геометрия смектика С.

основывается на чисто стерических свойствах ароматической части молекул [2]), другое включает взаимодействие постоянных диполей.

Величина угла наклона ω при данной температуре фиксирована, но направление, в котором наклонена ось, может быть выбрано произвольно. Его можно охарактеризовать единичным вектором **c** в плоскости слоев (фиг. 7.2). Мы назовем вектор **c** *С-директором* структуры. Заметим, что *С*-директоры последовательных слоев параллельны. Поле *С*-директоров обладает дальним порядком [3]).

С помощью соответствующей обработки поверхности, предложенной Фергасоном и др. [8, 9], между двумя стеклами можно

[1]) В истинно нематической фазе тензор Q имел бы два равных главных значения $Q_{\xi\xi}$ и Q_{yy}. Однако при наличии смектических слоев это вырождение снимается.

[2]) Молекулярная теория смектиков С развита в последнее время Вульфом [104*, 105*].— *Прим. ред.*

[3]) Можно представить себе смектики, в частности, в лиотропных системах, в которых С-директоры в последовательных слоях по сути дела некоррелированы. Эта возможность для термотропных систем была рассмотрена в работе де Ври, которая будет опубликована. Однако достаточно убедительные примеры таких сметиков еще не известны.

иногда получить смектик C со слоями, параллельными поверхности стекол. В текстуре такого типа смектик C локально ведет себя как двулучепреломляющий слой, причем вектор **c** направлен по оси с наибольшим показателем преломления. Можно нарисовать карту **c** и найти, что **c** ведет себя во многом подобно директору в нематике. Он может меняться постепенно от точки к точке, чтобы удовлетворить определенным граничным условиям на периферии, и может иметь сингулярные линии (дисклинации). Общая картина будет в точности такая же, что и для «шлирен-текстуры» нематика.

Мы видим, что смектик C может обладать двумя совершенно различными текстурами: конфокальной и шлирен-текстурой. По этой причине раньше некоторые смектики C неправильно считали нематиками! Заметим, с другой стороны, что смектики A могут обладать текстурой только одного типа (конфокальной).

Аналогия между C-директором смектиков C и директором нематиков важна и имеет различные аспекты:

а) добавление хирального растворенного вещества к смектику C приводит к кручению C-директора и появлению спиральной структуры [10, 11];

б) флуктуации **c** на длинных волнах велики и приводят к сильному рассеянию света [12]. Смектики C, как и нематики, мутны.

С другой стороны, между вектором **c** и директором нематика есть и существенные различия. Наиболее важным отличием является то, что состояния **c** и —**c** неэквивалентны. Это означает, что в шлирен-текстуре мы будем наблюдать только линии дисклинации с целой силой.

3. В третьем типе двуосных смектиков все три оси тензора $\alpha_{\alpha\beta}$ могут быть наклонными и ни одна из них не сохраняет простой ориентации по отношению к слоям. Мы будем обозначать их символом C_G, где индекс G означает «обобщенный», имея в виду широкий набор возможностей. Заметим, что фаза C_G обычно отличается от своего зеркального изображения. Если бы составляющие ее молекулы были ахиральными, они образовали бы две энантиоморфные фазы, подобно окиси кремния в кристаллах кварца.

7.1.1.3. Отсутствие непрерывной смешиваемости между смектиками A *и* C

Рассмотрим смектики A и C, состоящие из молекул, не слишком отличающихся друг от друга, так что они должны смешиваться достаточно хорошо. Начнем с чистой фазы A и добавим к ней второй компонент в малой концентрации x. На первый взгляд, мы можем ожидать двух различных типов поведения:

1) по мере добавления фазы С возникает конечный угол наклона ω, монотонно возрастающий с концентрацией x;

2) при небольших x молекулы смеси остаются ненаклоненными (типа А). Выше некоторого критического значения x имеется фазовый переход, и затем мы переходим к смеси с наклоненными осями молекул.

Термодинамика указывает, что правильный ответ содержится в пункте 2. Это очень существенный момент, поскольку все работы Закмана и Демуса [13, 14] по классификации мезофаз основаны на нем или на аналогичном утверждении для других систем. Попробуем пояснить это более детально.

Начнем со свободной энтальпии F смеси А — С, выраженной как функция следующих переменных: температуры T, концентрации x смектика С и угла наклона ω. По определению смектик А обладает полной симметрией вращения вокруг своей оптической оси. Тогда функция F должна быть *четной* по ω, и ее можно разложить в ряд

$$F(T,\ x,\ \omega)=F_0(T,\ x)+\frac{1}{2}a(T,\ x)\,\omega^2+\frac{1}{4}b(T,\ x)\,\omega^4+\ldots . \qquad (7.1)$$

Равновесные значения ω соответствуют минимуму F. Для упрощения обсуждения предположим сначала, что $b\ (T,\ x)$ положительно в интересующей нас области. Тогда могут быть два случая в зависимости от знака a: если $a\ (T,\ x)>0$, оптимальное значение будет $\omega=0$ (мы имеем смектик А); если $a\ (T,\ x)<0$, оптимальное значение будет $\omega=-(a/b)^{1/2}\neq 0$ (и мы имеем смектик С).

Таким образом, эти две области отделены некоторой критической линией в плоскости $(T,\ x)$, определяемой соотношением

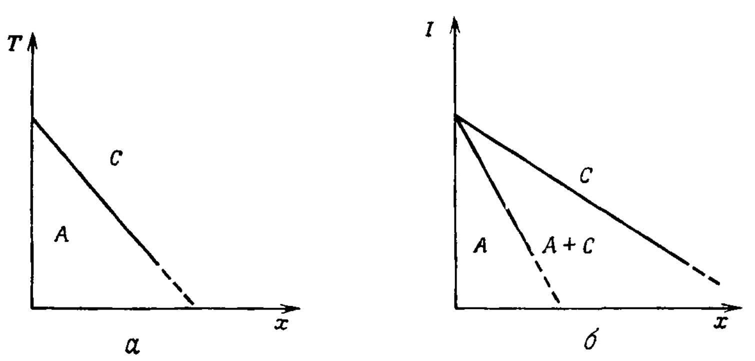
$$a(T,\ x)=0. \qquad (7.2)$$

Типичный вид критической линии показан на фиг. 7.3, *а*. Ясно видно, что ожидается поведение типа 2, как указано выше, а не типа 1. При данном выборе знака b переход А $\rightleftarrows$ С является фазовым переходом второго рода. С другой стороны, при $b<0$ в уравнение (7.1) нужно включать слагаемые порядка ω^6, чтобы получить значение минимума при конечных ω. Если проделать это, мы придем к фазовому переходу первого рода между А и С. На диаграмме $(x,\ T)$ он описывается двумя линиями $x_1\ (T)$ и $x_2\ (T)$, дающими значения концентраций в фазе с наклоном и в фазе без наклона, когда они находятся в равновесии (фиг. 7.3, *б*). Снова мы приходим к поведению типа 2, а не типа 1.

Это свойство является частным примером общего правила, которое обычно формулируется следующим образом: *две фазы различной симметрии должны быть отделены по крайней мере одной линией фазовых переходов*. Более подробное обсуждение этого правила можно найти в книге Ландау и Лифшица [15]. Имеется, однако, один пункт в ней, недостаточно подчеркнутый, а имен-

но: правило приложимо в том и только в том случае, когда молекулы двух веществ обладают одинаковой внутренней симметрией. Рассмотрим теперь два примера, где это требование не удовлетворено и правило не имеет места.

Нематик и холестерик во многих случаях можно смешивать в произвольных соотношениях без пересечения какой-либо линии



Фиг. 7.3. Фазовая диаграмма смеси A- и C-смектогенных веществ.
а — граничная кривая — переход второго рода; *б* — граничная кривая — переход первого рода.

фазовых переходов, например без аномалии тепловых свойств. В этом случае свободная энергия смеси как функция кручения q имеет вид

$$F = \frac{1}{2} K_2 q^2 + \lambda q,$$

где K_2 — константа упругости Франка, а $\lambda\,(T,\,x)$ — линейная функция x при малых x (о микроскопическом выводе λ см. задачу на стр. 280). Оптимальное кручение $q_0 = -\lambda/K_2$ и монотонно меняется с x.

В этом случае ясно, что правило нарушается, поскольку молекулы растворенного вещества не имеют зеркальной симметрии растворителя (нематика).

В качестве второго примера рассмотрим мысленный эксперимент с двумя смешиваемыми жидкостями 1 и 2, состоящими из вытянутых молекул. Компонент 1 имеет центросимметрические молекулы, компонент 2 — полярные молекулы. Все эксперименты проводятся в постоянном электрическом поле E. В чистой жидкости 1 при наличии поля векторный порядок отсутствует, $\langle\cos\theta\rangle = 0$, где θ — угол между длинной осью и E. В жидкости 2 $\langle\cos\theta\rangle$ имеет ненулевое значение. Добавляя вещество 2 в малой концентрации к растворителю 1, мы получаем поляризованную фазу. Однако у тепловых свойств не появляется никаких особенностей.

Возвратимся к частной задаче о смектиках A и C и подытожим результаты. Предположим, что имеются два компонента X и Y

с молекулами одинаковой симметрии. Нам известно, что X является смектиком A в определенном температурном интервале. Мы хотим выяснить симметрию некоторой фазы Y путем изучения смеси X + Y. Если две представляющие интерес фазы смешиваются в произвольных отношениях, то обе они являются смектиками A. Если они не смешиваются, однозначного вывода сделать нельзя. Фаза Y может иметь другую симметрию, например, она может быть смектиком C, или же, если молекулярные размеры компонентов X и Y сильно отличаются и компоненты нелегко смешиваются, фаза Y также может быть смектиком A. Рассуждения этого типа, дополненные исследованием текстур, составляли основное содержание работ Закмана и Демуса [13, 14], посвященных классификации смектиков.

7.1.2. «Твердые» слои (с упорядочением)

7.1.2.1. Факты

Группа смектиков с твердыми слоями содержит в основном класс B по Закману и Демусу [13, 14], а также некоторые другие, более экзотические, типы, которые в настоящее время известны мало и которые мы не будем обсуждать здесь. Основные свойства класса B перечислены ниже:

1. *Рассеяние рентгеновских лучей на полидоменных образцах.* Кроме линий при малых углах, обусловленных отражениями от слоев смектика, появляются также линии при больших углах, характеризующие упорядочение внутри каждого слоя. Во многих случаях последовательность наблюдаемых линий соответствует гексагональному расположению в слое, однако встречаются и двумерные решетки другой симметрии. Возможные группы симметрии для одного слоя были перечислены в диссертационной работе Александера [3]. Вполне может оказаться, что класс B соответствует гексагональной симметрии (или его деформированным вариантам), тогда как более экзотические смектики (F, G и т. д.) соответствуют другим видам двумерных решеток [1]).

2. *Рассеяние рентгеновских лучей на монодоменных образцах.* В нескольких случаях, когда были выполнены такие исследования [14, 16], оказалось, что интенсивность рассеяния концентрируется в некоторых дискретных точках обратного пространства. Это означает, что оси последовательных слоев совпадают и параллельны друг другу [2]).

---

[1]) Так называемая H-фаза, по де Management Management Ври и Фишелю [100], вероятно, совпадает с B_C. [Ее природа изучена недавно; см. [105*, 106*].— *Прим. ред.*]

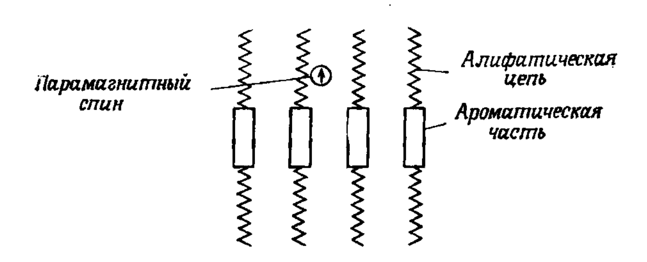
[2]) Этот результат противоположен первоначальной гипотезе Александера и Германа [3], предполагавших, что ориентации молекул в двух удаленных слоях в одном домене не должны быть коррелированы.

Кроме этих пиков, в интенсивности рассеяния имеется также сильный диффузный фон, концентрированный на плоскостях в k-пространстве и указывающий на некоторые «цепочечные» корреляции молекул, принадлежащих последовательным слоям [16]. Значение этих корреляций пока еще не ясно.

3. *Текстуры и фазовые диаграммы.* Крупномасштабные деформации, приводящие к конфокальным текстурам смектиков А и С, не наблюдаются в смектиках с твердыми слоями. Характерная текстура здесь —«мозаика» (фото 18), в которой слои остаются плоскими.

Конечно, следует отличать наклоненные и ненаклоненные расположения молекул. В классе В мы должны, таким образом, различать два подкласса, которые мы будем называть B_A (одноосные) и B_C (двуосные) [1]. Снова, из общих соображений, следует ожидать, что фаза B_A не смешивается в произвольных соотношениях с фазой B_C. Однако в одном случае обнаружено как раз противоположное поведение [17]! Конечно, как отмечается автором работы [17], может оказаться, что вещества, которые были приняты ими за B_A, на самом деле представляли собой B_C с малым и поэтому ненаблюдаемым углом наклона. Могло оказаться также, что линия раздела между фазой с наклоном и фазой без наклона соответствует переходу второго рода и не может быть легко найдена при точности обычной техники оптических измерений. В настоящее время вопрос остается открытым.

4. *Электронный спиновый резонанс.* Случай смектика В, в котором молекулы имеют две длинные алифатические цепи, изучали недавно Топен и др. [18]. Они получили молекулы, весьма похожие на изучавшийся смектик В, но несущие парамагнитный спин, который располагался примерно посередине одной из алифатических цепей. Эти молекулы были затем растворены в хозяине-смектике В. Качественная картина расположения хозяина и спиновой метки, которое они принимают в твердой фазе, приведена ниже:



---

[1] Оптические исследования коноскопических картин этих двух подклассов смектиков В недавно провели Нессен и Ouден [108*].— *Прим. ред.*

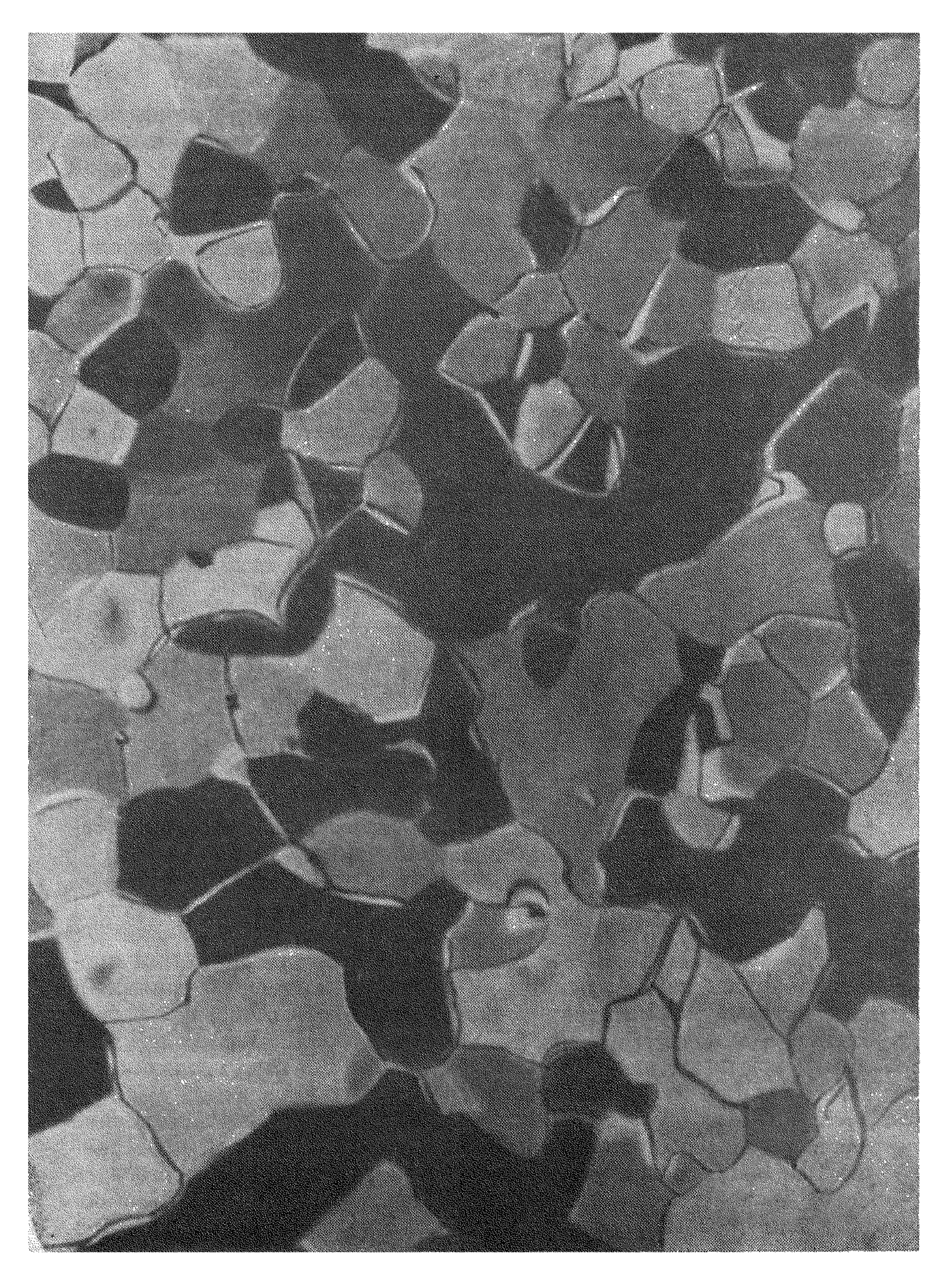
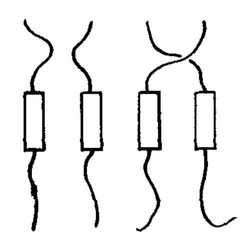


Фото 18. Типичная мозаичная текстура смектика В (по Ж. Дусе: *Doucet J.*, These 3[e] Cycle, Orsay, 1972).

Спектр ЭСР смеси измеряет степень ориентации S алифатической цепи метки. Ввиду большого сходства между меткой и хозяином предполагается, что S является также правильной мерой степени ориентации алифатических цепей хозяина.

В твердой фазе S оказывается большим. Цепи полностью ориентированы, как показано на фигуре. С другой стороны, в В-фазе S *практически равно нулю*. Это указывает на то, что цепи здесь находятся в неупорядоченном «расплавленном» состоянии. Это находится в резком контрасте с ароматическими частями молекул, которые остаются весьма упорядоченными по крайней мере локально, чем и обусловлены жесткость текстуры и соответствующее рассеяние рентгеновских лучей. Эти наблюдения приводят к локальной картине для В-фазы (молекулы с длинными концевыми цепями), показанной на стр. 337.

Еще одно указание на «плавление» цепей дает энтальпия перехода между твердым телом и смектиком В, который схематически изображен ниже:



Она весьма близка к энтальпии плавления для парафинов с длиной, равной длине концевых цепей смектика.

7.1.2.2. *Обсуждение*

Описанные выше эксперименты по ЭСР до сих пор были проведены только на одной системе с длинными концевыми цепями [1]. Ограничимся рассмотрением молекул этого типа и обсудим эффективное взаимодействие между ними в фазе В. Взаимодействие между жесткими частями *внутри* одного и того же слоя должно быть сильным и приводить к двумерному упорядочению. Взаимодействие между *соседними* слоями можно разбить на усредненное значение, дающее общее притяжение между слоями, и пространственно-модулированную часть, стремящуюся стабилизировать определенное трехмерное упорядочение соседних слоев. Мы в основном интересуемся последней частью, которую назовем *взаимо-*

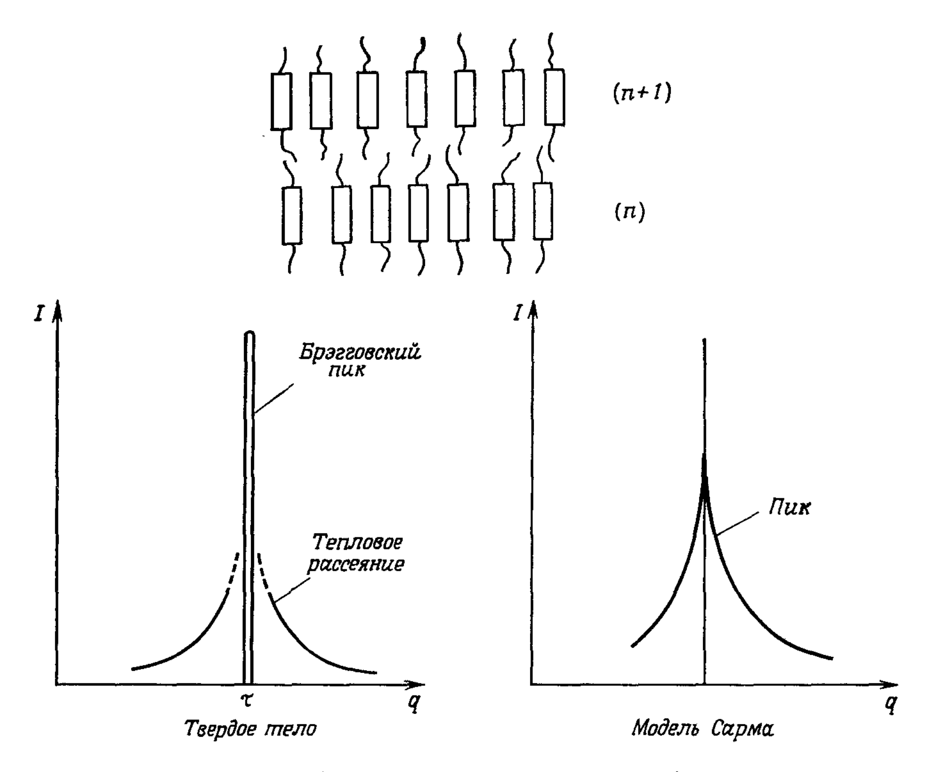
---

[1] Аналогичные исследования спектров ЭПР проведены недавно для смектика А; см. [108*].— *Прим. ред.*

действием расположения V_p между слоями. Можно думать о двух типах вкладов в V_p:

1) взаимодействие Ван-дер-Ваальса между бензольными кольцами, должно быть, довольно малое из-за большого расстояния между слоями;

2) прямое (стерическое или другое) взаимодействие между концевыми цепями двух партнеров. Это сильное взаимодействие, если цепи жесткие, но слабое, если цепи «расплавленные»,



Фиг. 7.4. Модель Сарма для смектика В.

а — расположение молекул в двух последовательных слоях. Жесткая, ароматическая часть каждой молекулы представлена прямоугольником. Концевые цепи изображены в виде гибких нитей. Взаимодействие между слоями, стремящееся установить трехмерное упорядочение, слабое, в результате чего получается фаза, в которой последовательные слои не обязательно согласованы; *б* — различие рентгеновских диаграмм у твердого тела и в модели Сарма.

поскольку каждая цепь распределяется по довольно большой площади в плоскости слоя. Цепи тогда действуют по сути дела как жидкая «смазка» между двумя слоями.

В зависимости от величины V_p можно использовать весьма различные модели дальнего порядка фазы В:

1. Если V_p достаточно велико, чтобы привести к трехмерному упорядочению, фаза В в действительности будет *кристаллом*. Это, в частности, означает, что модуль сдвига C_{44} для относительного сдвига двух последовательных слоев является конечным. Это также предполагает, что интенсивность рассеяния рентгеновских лучей для волнового вектора $\mathbf{q}$, близкого к брэгговскому значению $\boldsymbol{\tau}$, меняется как $|\mathbf{q}-\boldsymbol{\tau}|^{-2}$. Конечно, в этой модели нужно ожидать, что у кристалла напряжение сдвига будет очень мало из-за того, что цепи находятся в жидком состоянии. Такой кристалл можно назвать *пластическим*.

2. Если V_p лежит ниже некоторого критического значения, трехмерная периодичность отсутствует. Слои могут свободно скользить один по другому, оставаясь локально упорядоченными двумерными структурами. Эту возможность анализировали Сарма и др. [19]. Модель показана на фиг. 7.4, *а*. Одно из следствий этой модели состоит в том, что статический модуль сдвига C_{44} становится равным нулю. Кроме того, рассеяние рентгеновских лучей вблизи от номинального брэгговского пика $\boldsymbol{\tau}$ структуры будет аномальным, поскольку двумерный кристалл обладает аномальными флуктуациями. Для большей части значений $\boldsymbol{\tau}$ δ-образный пик отсутствует. Он заменяется более слабой сингулярностью типа $|\mathbf{q}-\boldsymbol{\tau}|^{-x}$, где $x(T)$ — показатель, зависящий от температуры.

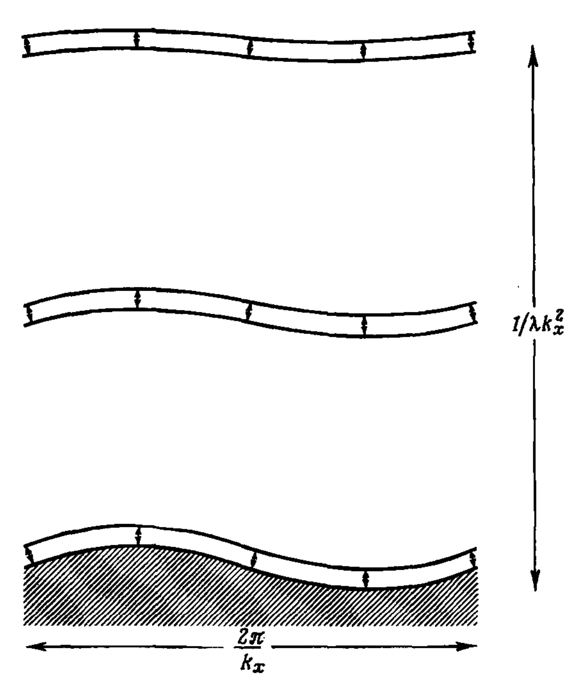
Ко времени написания книги было проведено два экспериментальных исследования смектиков В, говорящих в пользу модели 1. Одно — это исследование диффузного рассеяния рентгеновских лучей [20], которое дает $I \sim |\mathbf{q}-\boldsymbol{\tau}|^{-2}$. Другое — исследование звуковых волн с помощью бриллюэновского рассеяния [21]. Результаты показывают, что на бриллюэновской частоте $\omega/2\pi$ (порядка 10^{10} Гц) C_{44} не равно нулю, хотя оно много меньше, чем другие модули. Однако, как указано авторами, такое поведение на высоких частотах полностью не исключает возможность того, что $C_{44} \to 0$ при $\omega \to 0$. Этот вопрос пока остается открытым.

7.2. Континуальное описание смектиков А и С

7.2.1. Статика смектиков А

7.2.1.1. Выбор переменных

Рассмотрим идеальный монодоменный образец смектика А с параллельными и эквидистантными слоями. При этом расстояние между слоями равно a, а направление нормали к слоям является осью z. Пусть на это начальное состояние наложено некоторое малое длинноволновое искажение. Какие переменные нужно



Фиг. 7.5. Малая модуляция поверхности смектика вызывает искажения, проникающие глубоко в образец. Глубина проникновения гораздо больше, чем для нематиков (ср. фиг. 3.9).

ввести, чтобы полностью описать это искаженное состояние? Основные эффекты, которые здесь могут быть, перечислены ниже.

Прежде всего n-й слой смещается на величину $u_n(x, y)$ (фиг. 7.5), и u_n — основная переменная задачи. Обозначения можно несколько упростить для случая медленных пространственных изменений, которым мы интересуемся. Вместо дискретного индекса n можно ввести непрерывную переменную $z = na$:

$$u_n(x, y) \to u(x, y, z). \tag{7.3}$$

В неискаженном состоянии молекулы были перпендикулярны слоям. Как они расположатся в искаженном состоянии? С формальной точки зрения они не остаются строго перпендикулярными новой плоскости слоев. Таким образом, можно думать, что в качестве дополнительных переменных теории необходимо ввести определенные углы наклона. Если, однако, искажение имеет место только на расстояниях L, много больших некоторой микроскопической длины $\lambda(T)$ [1]), можно показать, что эффекты наклона

[1]) Подробное обсуждение λ см. в работе [81].

пренебрежимо малы. Таким образом, если связать с оптической осью единичный директор **n**, он будет иметь компоненты

$$\left.\begin{aligned} n_x &= -\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1, \\ n_y &= -\frac{\partial u}{\partial y} \ll 1. \end{aligned}\right\} \qquad (7.4)$$

Уравнение (7.4) просто означает, что в каждой точке **n** перпендикулярно слоям. Интересным следствием этого является равенство

$$\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n} = 0. \qquad (7.5)$$

Таким образом, мы видим, что деформации кручения, которые были разрешены в нематике, становятся запрещенными в смектиках А.

В искаженном веществе плотность ρ обычно отличается от первоначального значения ρ_0:

$$\rho = \rho_0\,[1 - \theta(\mathbf{r})]. \qquad (7.6)$$

Однако для статических искажений, которыми мы здесь интересуемся, $\theta(\mathbf{r})$ изменится так, чтобы минимизировать свободную энергию при данном $u(\mathbf{r})$. Поэтому в отсутствие внешнего давления, которое могло бы изменить ρ, θ не следует рассматривать как независимую переменную [1]). Аналогичные рассуждения применимы ко всем остальным внутренним переменным.

В действительности вид соотношения между θ и u в равновесии можно найти, основываясь на рассмотрении одной симметрии. Заметим вначале, что однородное смещение не меняет ρ, так что θ должно зависеть только от производных u, причем главными будут производные первого порядка $\partial u/\partial x$ и т. д. Малое однородное вращение вокруг γ соответствует $\partial u/\partial x \neq 0$ и не меняет ρ. Тогда остается единственная возможность

$$\theta = m\,\frac{\partial u}{\partial z}, \qquad (7.7)$$

где m — безразмерная постоянная характеристика вещества, которая в принципе может быть и положительной, и отрицательной [2]).

7.2.1.2. Свободная энергия искажения

Приведенное обсуждение показывает, что для описания статических явлений достаточно одного смещения $u(\mathbf{r})$. Запишем теперь свободную энергию F (на единицу объема неискаженной системы)

[1]) Это утверждение применимо только к статическим явлениям. При изучении динамических эффектов нужно сохранить θ как независимую переменную, так как условие равновесия (7.7) на звуковых частотах нарушается.

[2]) Величина m, хотя и не совпадает в точности, но связана с «отношением Пуассона», вводимым в теории упругости твердых тел [100].

как функцию производных u ($\mathbf{r}$). Мы будем все время предполагать, что grad u мал. Физически это означает, что мы рассматриваем слои, наклоненные на небольшие углы относительно плоскости (xy). Это допущение исключает некоторые интересные случаи, такие, как конфокальная текстура, но оно делает вычисления гораздо более прозрачными.

Что касается симметрии, мы упростим обсуждение, постулировав, что в неискаженном смектике направления z и $-z$ эквивалентны, т. е. сегнетоэлектричество отсутствует. Это оказывается верным во всех рассматриваемых случаях. При этих предположениях мы приходим к следующему виду для F [22]:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\overline{B}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\chi_a H^2\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right] + \\ + \frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 + \frac{1}{2}K'\left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)^2 + \frac{1}{2}K''\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right), \quad (7.8)$$

где F_0 — свободная энергия неискаженного состояния. Второе слагаемое представляет собой упругую энергию сжатия слоев. Третье слагаемое описывает взаимодействие между магнитным полем H (параллельным z) и ориентацией молекул. Его можно также записать как [см. (7.4)]

$$\frac{1}{2}\chi_a H^2 (n_x^2 + n_y^2) = \mathrm{const} - {}^1/_2\,\chi_a (\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})^2. \quad (7.9)$$

Последняя форма записи знакома нам по обсуждению нематиков (гл. 3). Обычно анизотропия χ_a сравнима с величиной, найденной для этого случая, а именно $\chi_a > 0$ и $\chi_a \sim 10^{-7}$ ед. СГС.

Важно понимать, что в отсутствие ориентирующего поля ($H = 0$) в уравнении (7.8) нет никаких слагаемых, пропорциональных $(\partial u/\partial x)^2$ или $(\partial u/\partial y)^2$. Малая постоянная $\partial u/\partial x$ описывает однородное вращение вокруг оси y, которое не меняет внутренней свободной энергии.

Таким образом, необходимо включить некоторые слагаемые более высокого порядка, и в частности

$$\frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)^2 = \frac{1}{2}K_1 (\mathrm{div}\,\mathbf{n})^2, \quad (7.10)$$

где мы снова использовали уравнения (7.4). Отсюда видно, что это слагаемое — энергия поперечного изгиба — по форме идентично аналогичной величине в нематиках [1]).

Последние два слагаемых в уравнении (7.8) включены для полноты, но в действительности при длинноволновых искажениях

[1]) Если исследуемая фаза смектика A при повышении температуры становится нематиком, можно ожидать, что K_1 в обеих фазах сравнимы по величине.

они не наблюдаются, поскольку они вносят вклад, только если смещение u изменяется с z. Но в этом случае над ними преобладает слагаемое $^1/_2\overline{B}\,(\partial u/\partial z)^2$, которое имеет более низкий порядок по пространственным производным. Итак, ниже мы будем опускать K' и K''.

Заметим, что те же аргументы нельзя применить к слагаемому, описывающему поперечный изгиб K_1. Если u меняется только в плоскости слоя ($\partial u/\partial z = 0$), слагаемое $\overline{B}$ исчезает, и упругие эффекты зависят только от K_1.

Суммируя, можно сказать, что статические упругие свойства смектика А описываются двумя константами: $\overline{B}$ (с размерностью энергия $\times$ длина$^{-3}$) и K_1 (с размерностью энергия $\times$ длина$^{-1}$). Часто бывает удобно ввести приведенную длину

$$\lambda = \left(\frac{K_1}{\overline{B}}\right)^{1/2}. \tag{7.11}$$

Обычно λ сравнима с толщиной слоя a [1]).

7.2.1.3. Граничные условия

Определив соответствующую энергию искажения и магнитную энергию в уравнении (7.8), мы можем в принципе вывести уравнение для равновесного искажения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, минимизирующего полную свободную энергию. Однако так же, как и в случае нематиков, от полной записи этих уравнений мы выигрываем немного. Гораздо удобнее непосредственно рассмотреть ряд конкретных примеров, где вычисления сравнительно просты. В большинстве этих примеров, имеется конкуренция между полевым упорядочением и стенками. Таким образом, мы должны начать с некоторых утверждений, касающихся граничных условий.

Исследования ориентации стенкой весьма редки. Однако во многих случаях при возникновении контакта со стеклянной поверхностью или со свежесколотым твердым кристаллом, например со слюдой, смектик А стремится расположить свои слои параллельно ограничивающим поверхностям. Тогда молекулы перпендикулярны поверхности. Этот тип упорядочения можно назвать гомеотропным. Часто его можно улучшить, как и в нематиках, покрывая твердую поверхность детергентом, если алифатические «хвосты» детергента перпендикулярны стенке.

Могут встретиться и другие типы граничных условий, когда молекулы расположены тангенциально на стеклянной стенке или даже в случае наклонной ориентации на поверхности.

---

[1]) Однако, если система находится вблизи фазового перехода второго рода смектик — нематик, $\overline{B}$ будет мало и λ будет больше, чем a.

О *величине* этих граничных эффектов известно очень мало. Далее мы рассмотрим только предел *сильного сцепления*, как он был определен в гл. 3.

Задача. Смектик А находится в контакте с волнистой стеклянной поверхностью (фиг. 7.5). Плоскости смектика локально параллельны поверхности. Исследовать искажения внутри смектика (Дюран и Кларк, 1972).

Решение. Пусть z — локальная амплитуда искривления. Рассмотрим случай синусоидальной волны

$$z(x, y) = \alpha \cos kx \qquad (k\alpha \ll 1).$$

Смектик занимает область выше поверхности ($z > 0$). Искажение в этой области имеет вид

$$u(x, y, z) = u_0(z) \cos kx,$$

а граничное условие требует, чтобы $u_0(0) = \alpha$. Упругая энергия, согласно уравнению (7.8), после усреднения в плоскости (xy) равна

$$F = \frac{1}{2}\bar{B}\left(\frac{du_0}{dz}\right)^2 \langle\cos^2 kx\rangle + \frac{1}{2} K_1 k^4 u_0^2 \langle\cos^2 kx\rangle = \frac{1}{4}\bar{B}\left[\left(\frac{du_0}{dz}\right)^2 + \lambda^2 k^4 u_0^2\right].$$

Минимизируя интеграл F по объему образца, получаем уравнение для u_0:

$$-\frac{d^2u_0}{dz^2} + \lambda^2 k^4 u_0 = 0.$$

Соответствующее решение имеет вид [1])

$$u_0 = \alpha e^{-z/l},$$

где l дает толщину искаженной области и определяется формулой

$$l = \frac{1}{k^2\lambda}.$$

Заметим, что l много больше длины волны ($2\pi/k$) искривления поверхности. Например, если $2\pi/k = 10$ мкм и $\lambda = 20$ Å, то $l \simeq 1{,}4$ мм.

Это обстоятельство важно с несколько иной точки зрения. Например, становится ясно, что для приготовления совершенных монокристаллов смектика необходимо работать со стеклянными пластинами, которые тщательно отполированы. Далее, волнистость влияет на капиллярные свойства смектика А. Рассмотрим границу раздела между смектиком А и изотропной жидкостью, причем слои будут всегда предполагаться локально параллельными поверхности раздела. Энергия поверхностного натяжения, связанная с модуляцией $\xi(x)$, равна (на 1 см длины вдоль оси y)

$$A_0 \int \sqrt{(dx^2 + d\zeta^2)} \approx \text{const} + \frac{1}{2} A_0 \int \left(\frac{d\zeta}{dx}\right)^2 dx,$$

где A_0 — поверхностное натяжение. Для синусоидального искажения с амплитудой α и волновым вектором k это дает (на 1 см²)

$$\frac{1}{2} A_0 k^2 \alpha^2 \langle\sin^2 kx\rangle = \frac{1}{4} A_0 k^2 \alpha^2.$$

---

[1]) Это решение справедливо только для очень слабых модуляций $\alpha \lessapprox a$. Для $\alpha > a$ нужно включить нелинейные эффекты, и они уменьшают амплитуду.

Но в смектике А к этому нужно добавить слагаемые, обсуждавшиеся выше:

$$\int\limits_0^\infty \frac{1}{4}\bar{B}\left[\left(\frac{du_0}{dz}\right)^2+\frac{u_0^2}{l^2}\right]dz=\frac{1}{4}\frac{\bar{B}\alpha^2}{l}=\frac{1}{4}l\bar{B}\lambda\alpha^2k^2.$$

Таким образом, эффективное поверхностное натяжение увеличивается на

$$\delta A=\bar{B}\lambda.$$

Даже если бы с помощью подходящих детергентов мы могли сделать A_0 малым, δA осталось бы конечным из-за объемных свойств смектика.

7.2.1.4. Переходы, вызванные внешними силами: эффект Хельфриха — Юро[1])

Рассмотрим сначала смектик А с гомеотропной текстурой между двумя стеклянными пластинами. При этом неискаженные слои параллельны плоскости (xy) пластин и молекулы вытянуты вдоль оси z. Приложим к системе магнитное поле H в направлении оси x и предположим, что диамагнитная анизотропия χ_a положительна. Чтобы минимизировать магнитную энергию, система должна повернуть свою оптическую ось, но слои сильно связаны с обеими стенками. Что должно при этом произойти?

Если бы мы имели дело с нематиком, то выше определенного критического поля возникла бы деформация продольного изгиба, и директор запишется так:

$$n_x(z)\neq 0,\ n_x\ll 1 \text{ непосредственно выше критического поля},$$
$$n_y=0,$$
$$n_z\approx 1,$$

В соответствии с (7.4), это означало бы, что

$$\mathbf{u}(x,\ y,\ z)=\text{const}-xn_x(z),$$

т. е. слои проходили бы от одной пластины к другой, располагаясь с высокой плотностью у обеих пластин и создавая бесконечную упругую энергию из-за слагаемого $\bar{B}$ в уравнении (7.8).

Таким образом, нужно придумать другое решение, также приводящее к ненулевому n_x, т. е. к частичной ориентации вдоль **H**.

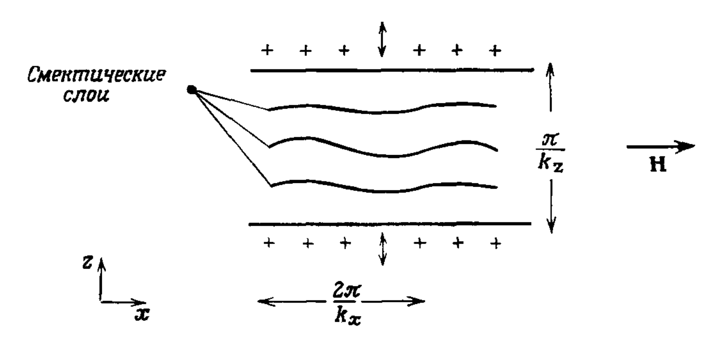
Аналогичная задача для другой слоистой системы встречалась в гл. 6 в связи с холестериками в электрическом поле (эффект Хельфриха). В этом случае в слоях появлялось периодическое искажение вдоль оси x (фиг. 7.6). Это соответствует смещению u:

$$u(x,\ z)=u_0(z)\cos kx, \tag{7.12}$$

---

[1]) Пьезоэффект в смектиках А см.: *Prost J., Pershan P. S.*, Journ. Appl. Phys., **47**, 2298 (1976) теорию см.: *Ковнацкий А. М., Матюшичев Ю. Ф.*, ЖТФ, **46**, 1765 (1976). — *Прим. ред.*

где k — некоторый волновой вектор, оптимальное значение которого будет найдено позже. Уравнение (7.12) еще содержит зависимость от z, так как смещение должно исчезать на обеих пластинах. В самом деле, для искажения малой амплитуды непосредственно выше порога можно считать $u_0(z)$ синусоидальной волной, исчезающей при $z = 0$ и $z = d$:



Фиг. 7.6. Переход Хельфриха — Юро для смектика А. В принципе переход можно вызвать магнитным полем **H**.
На практике удобнее прилагать к ограничивающим пластинам механическое напряжение

$$u_0(z) = u_0 \sin(k_z z), \qquad k_z = \frac{\pi}{d}. \tag{7.13}$$

Это искажение слоев соответствует оптической оси, локально определенной соотношениями

$$n_x = -\frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon \sin(k_z z) \sin kx, \qquad n_y = 0, \qquad n_z \simeq 1. \tag{7.14}$$

Запишем теперь упругую свободную энергию $\langle F_{\text{упр}} \rangle$, выведенную из уравнения (7.8) и усредненную по объему образца:

$$\langle F_{\text{упр}} \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left[\bar{B} \left(\frac{k_z}{k} \right)^2 \langle \cos^2 k_z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle + K_1 k^2 \langle \sin^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle \right]. \tag{7.15}$$

Мы должны добавить сюда магнитное слагаемое. Оно отличается от соответствующего слагаемого уравнения (7.8), так как в данном примере поле лежит в плоскости слоев:

$$\langle F_m \rangle = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \langle n_x^2 \rangle = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \varepsilon^2 \langle \sin^2 k_z z \rangle \langle \cos^2 kx \rangle. \tag{7.16}$$

Все средние вида $\langle\sin^2\theta\rangle$ или $\langle\cos^2\theta\rangle$ равны $^1/_2$, и полная свободная энергия равна

$$\langle F_{\text{упр}}+F_m\rangle=\frac{\varepsilon^2}{8}\bar{B}\left[\left(\frac{k_z}{k}\right)^2+k^2\lambda^2\right]-\frac{\varepsilon^2}{8}\chi_a H^2. \qquad (7.17)$$

Если общий коэффициент при ε^2 в уравнении (7.17) положителен для всех значений k, то неискаженное расположение устойчиво. Неустойчивость впервые возникает при том значении k, для которого первая скобка в (7.17) минимальна. Это соответствует

$$k^2=\frac{k_z}{\lambda}=\frac{\pi}{\lambda d}. \qquad (7.18)$$

Таким образом, оптимальная длина волны искажения $2\pi/k$ равна (с точностью до численного коэффициента) геометрическому среднему толщины образца d и микроскопической длины b. Этот результат подтвержден экспериментально на холестериках, где справедливо аналогичное уравнение, причем λ связано с шагом [23]. Однако на смектиках до сегодняшнего дня не было таких экспериментов. Проблема здесь в том, что нужно иметь очень большие образцы или очень большие поля [1]). Чтобы показать это, запишем критическое поле H_{c1}, получающееся, когда упругие и магнитные слагаемые в уравнении (7.17) точно компенсируются. Тогда мы имеем

$$\chi_a H_c^2=2\bar{B}\left(\frac{k_z}{k}\right)^2=2\bar{B}k_z\lambda=2\pi\frac{\bar{B}\lambda}{d} \qquad (7.19)$$

Уравнение (7.19) было выведено Юро под влиянием более ранних вычислений Хельфриха (см. [47] гл. 6). Оно показывает, что H_c пропорционально $d^{-1/2}$. Такое поведение совершенно отличается от того, что мы имеем в обычных переходах Фредерикса, где $H_c\sim$ $\sim d^{-1}$. Здесь поле падает с толщиной образца более медленно. Записывая уравнение (7.19) в виде

$$\chi_a H_c^2=2\pi\frac{K_1}{\lambda d} \qquad (7.20)$$

и используя оценки $K_1=10^{-6}$ дин, $\lambda=20$ Å, $d=1$ мм, $\chi_a=$ $=10^{-7}$ ед. СГС, мы получаем $H_c\sim 60$ кГс. Чтобы получить H_c в более удобном диапазоне, скажем 20 кГс, нам необходимы монокристаллы смектика толщиной 1 см. Образцы такого размера сейчас начали изготовляться, однако здесь имеется серьезная трудность: выше критического поля H_c, скажем для $H=2H_c$, амплитуда искажения ε остается очень малой. Модуляция слоев сильно ограничена требованием почти строгого постоянства рас-

---

[1]) Электрический аналог перехода Хельфриха — Юро, по-видимому, наблюдался совсем недавно [109*].— *Прим. ред.*

стояния между слоями. В этой ситуации формально имеется «фиктивный переход», но его трудно наблюдать[1]).

7.2.1.5. *Переходы, вызванные внешними силами: модуляция механическим напряжением*

Если гомеотропный слой смектика А подвержен действию механического напряжения, наблюдается периодическая модуляция слоев типа Хельфриха — Юро с длиной волны $2\pi/k$, пропорциональной квадратному корню из толщины образца d, согласно (7.18). Эта замечательная деформация появляется только при растяжении, но не при сжатии. Ее обнаружили и исследовали Делайе, Дюран и Рибoтта [24] с помощью дифракции света на периодических модуляциях. Независимо эффект был также предсказан Гарвардской группой [25][2]).

Этот «механооптический» эффект легко понять, если предположить, что при его наблюдении число слоев в образце постоянно. Изменения этого числа должны включать движения дислокаций и будут обсуждаться позднее. Тогда при расширении системы могут быть два типа поведения: либо слои однородно расширяются, и это требует затраты большой энергии, пропорциональной упругому модулю $\bar{B}$, либо они остаются примерно постоянной толщины, но стремятся заполнить свободное пространство посредством волнообразной модуляции, как показано на фиг. 7.6. При больших напряжениях последнее решение более выгодно.

Порог можно найти путем простого обобщения упругой энергии [11] на случай конечных напряжений. Это обобщение полезно во многих практических задачах и будет описано здесь довольно подробно. Достаточно записать энергию, связанную с растяжением γ слоев, в виде

$$F_{\text{раст}} = \frac{1}{2}\bar{B}\gamma^2. \qquad (7.21)$$

Однако линейную форму $\gamma = \partial u/\partial z$ нужно усовершенствовать. Рассмотрим сначала случай, когда наклон слоев однороден:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -n_x \qquad (\ll 1).$$

Вспомним теперь, что в нашей задаче полное число слоев постоянно. Это означает, что расстояние между ними, измеренное вдоль z,

---

[1]) Другой случай, приводящий к аналогичному «фиктивному переходу» для смектика А в магнитном поле, более детально обсуждается в работе [52].

[2]) См. также: *Ribotta R.*, *Durand G.*, Journ. Phys. (Fr.), 38, 179 (1977).— *Прим. ред.*

по-прежнему равно неискаженному интервалу a. Однако настоящее расстояние между ними равно

$$a\cos n_x \approx a\left(1-\frac{1}{2}n_x^2\right) < a.$$

Таким образом, в этом случае у нас возникает малое (второго порядка) удлинение

$$\gamma = -\frac{n_x^2}{2} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2.$$

Возвращаясь теперь к общему случаю, когда u зависит от x и z, но по-прежнему остается постоянным число слоев, имеем

$$\gamma = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{n_x^2}{2}. \tag{7.22}$$

Упругая энергия опять имеет вид

$$F = \frac{1}{2}\bar{B}\gamma^2 + \frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^2, \tag{7.23}$$

где γ дается уравнением (7.22). Разобьем смещение u или возникающее растяжение на два слагаемых:

$$\begin{gathered} u = u_0 + u_1(x, z), \\ \gamma = \gamma_0 + \gamma_1, \end{gathered} \tag{7.24}$$

где $u_0 = \gamma_0 z$ — однородное смещение, связанное с наложенным напряжением γ_0 ($\gamma_0 > 0$), а u_1 описывает модуляцию. Мы интересуемся порогом возникновения модуляции. Таким образом, γ_0 и u_0 конечны, а u_1 бесконечно мало. Разложим тогда свободную энергию (7.23) до членов порядка u_2'. Мы находим

$$F = F_0 + \bar{B}\gamma_0\frac{\partial u_1}{\partial z} - \bar{B}\gamma_0\frac{n_x^2}{2} + \frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}\right)^2. \tag{7.25}$$

Слагаемое, линейное по $\partial u_1/\partial z$, при интегрировании по переменной $\bar{z}$ дает нуль, поскольку u_1 исчезает на обеих пластинах. Новое слагаемое, представляющее интерес,— это третий член. По виду он идентичен члену, описывающему дестабилизирующий эффект магнитного поля H, причем соответствие дается равенством

$$-\frac{1}{2}\chi_a H^2 n_x^2 = -\frac{1}{2}\bar{B}\gamma_0 n_x^2. \tag{7.26}$$

Таким образом, все проведенные нами обсуждения порога Хельфриха — Юро можно перенести на данный случай. Пространственная длина волны неустойчивой моды по-прежнему дается уравнением (7.18), а критическое напряжение γ_{0c} получается из уравнений (7.19) и (7.26):

$$\gamma_{0c} = 2\pi\frac{\lambda}{d}. \tag{7.27}$$

Для типичного случая это соответствует увеличению толщины образца на $2\pi\lambda \sim 150$ Å. Таким образом, довольно легко достичь напряжений γ_0, гораздо больших чем γ_{0c}. В этом случае искажения хорошо видны: для наблюдения механическое взаимодействие гораздо удобнее, чем магнитное.

Теоретическое предсказание поведения выше порога на основе нелинейных упругих слагаемых типа приведенных в уравнении (7.22) провел недавно Делрё [26]. В частности, он показал, что искажение имеет вид квадратной решетки (а не треугольной или гексагональной, как показано на фото 19).

Нужно подчеркнуть, что искажение, вызванное растяжением, метастабильно. Если мы будем ждать достаточно долго, число слоев в образце будет изменяться из-за движения дислокаций [1]). На практике найдено, что устойчивость резко зависит от амплитуды искажения γ_0. Если γ_0 невелико, хотя и больше γ_{0c}, волнообразная модуляция существует только короткое время. Если же γ_0 велико, периодические искажения перестают быть гладкими и могут возникать, например, конфокальные дефекты [26]. Тогда их гораздо труднее устранить. Возникает аналог «памяти» в холестериках, обсуждавшейся в гл. 6.

7.2.1.6. Переходы, вызванные внешними силами: термооптический эффект в смектиках А

Другие экспериментальные условия, при которых в смектиках А образуется волнообразная модуляция Хельфриха — Юро, обнаружил Кан [27] [2]). Гомеотропный образец помещается в поле сильного светового луча и при этом слегка нагревается из-за конечного поглощения в веществе. Затем интенсивность света резко уменьшается, образец охлаждается и слои стремятся стянуться. Если толщина образца d фиксирована, сокращение слоев может быть достигнуто путем волнообразной модуляции. Искажение имеет вид очень мелкой квадратной решетки.

Этот эффект Кана может иметь ряд интересных технических приложений, поскольку позволяет записать информацию в слое смектика в очень мелком масштабе. Информацию можно записать и стереть лучом света подходящей интенсивности [27] [3]).

---

[1]) Краткое обсуждение дислокаций и конфокальных текстур в смектиках приводится в разд. 7.2.1.6.

[2]) Эффект Кана был обнаружен прежде механооптического эффекта, но с педагогической точки зрения эти эффекты удобно излагать в обратном порядке.

[3]) Интересные эффекты обнаружены в смектиках А при приложении электрического поля. Это прежде всего возникновение [110*] и повороты [111*] «доменной структуры», переходы от конфокальной к гомеотропной [112*] и от плоской к гомеотропной [113*] текстурам.— *Прим. ред.*

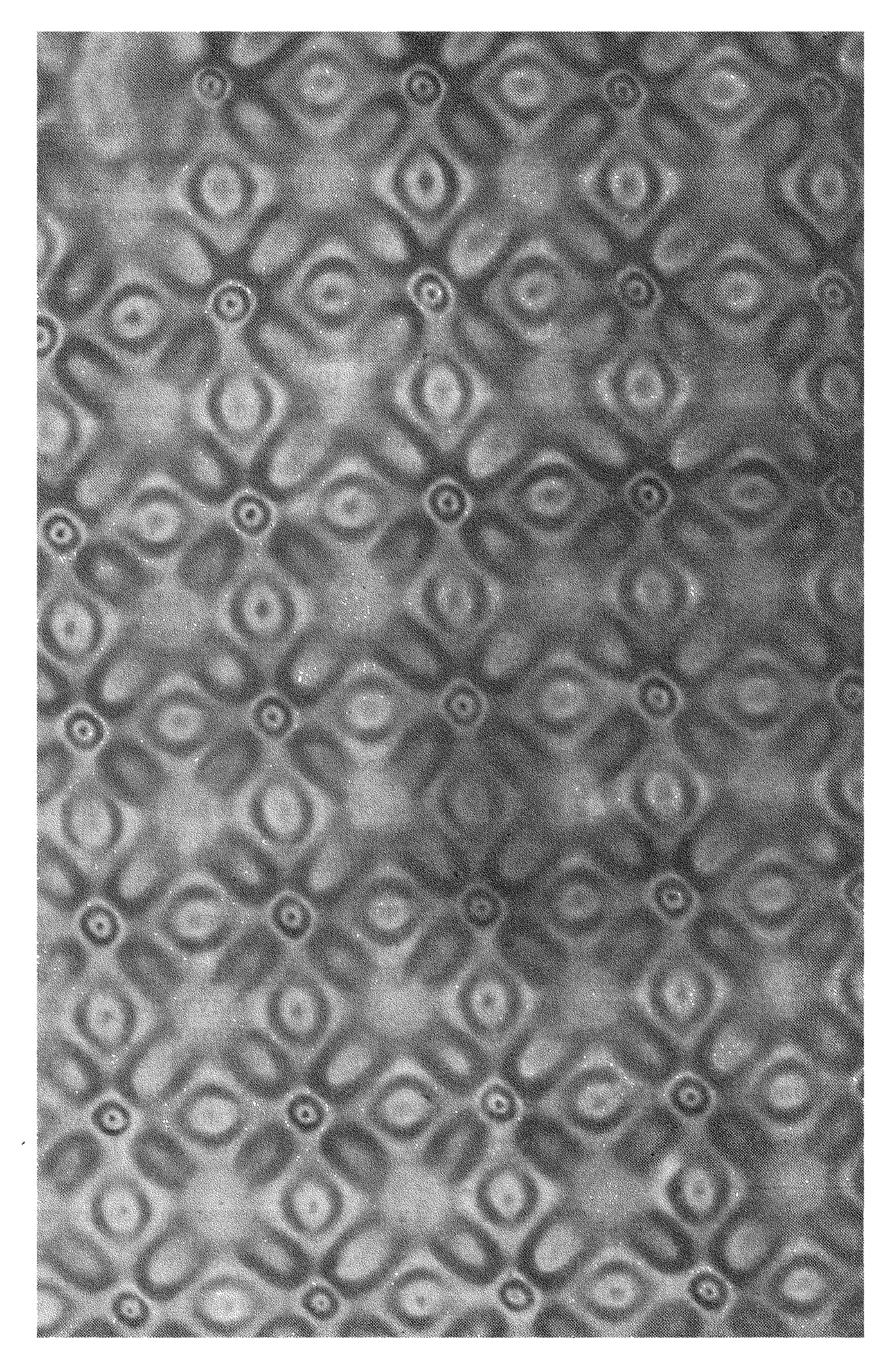


Фото 19. Квадратная решетка волн, созданных в холестерике механическими напряжениями. (Любезно предоставил Ф. Ронделес.)

Аналогичная картина создается механическими напряжениями в смектике, но там она более слабая и менее регулярная.

7.2.1.7. *Флуктуации*

Возвратимся к неискаженному монодоменному смектику А и исследуем спонтанные флуктуации положений слоев. Эти флуктуации определяют, в частности, рассеяние света и рентгеновских лучей.

Чтобы определить амплитуду флуктуаций, начнем с уравнения (7.8), полагая для простоты $H = 0$, и перейдем к фурье-компонентам u_q смещения $u(\mathbf{r})$. Будучи выражена через u_q, свободная энергия F принимает вид

$$F = \sum_q \frac{1}{2} (\bar{B} q_z^2 + K_\perp q_\perp^4) \, | u_q |^2, \tag{7.28}$$

где $q_\perp^2 = q_x^2 + q_y^2$. Применяя классическую теорему о равнораспределении к уравнению (7.28), получаем следующие тепловые средние:

$$\langle | u_q |^2 \rangle = \frac{k_B T}{\bar{B} q_z^2 + K_1 q_\perp^4} = \frac{k_B T}{\bar{B} (q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4)} . \tag{7.29}$$

Обсудим теперь, каким образом можно детектировать эти флуктуации с помощью рассеяния света [22]. В неискаженном состоянии тензор диэлектрической проницаемости ε на световых частотах, представляющих для нас интерес, имеет три компоненты, отличные от нуля:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \varepsilon_{yy} = \varepsilon_\perp, \\ \varepsilon_{zz} &= \varepsilon_\parallel = \varepsilon_\perp + \varepsilon_a. \end{aligned} \tag{7.30}$$

В флуктуирующей системе прежде всего возникнут некоторые изменения величин $\varepsilon_\parallel$ и $\varepsilon_\perp$ из-за изменения плотности и расстояний между слоями. Они подобны изменениям в обычных жидкостях и не приводят к каким-либо особым эффектам. Более подробное обсуждение этого вопроса см. в работе [22]. Мы можем ожидать также некоторого отклонения оптической оси $\mathbf{n}$ от нормали к слоям, что должно дать вклад в деполяризацию при рассеянии, однако, как уже упоминалось, эти отклонения несущественны при малых волновых векторах q ($q\lambda \ll 1$).

Наконец, наиболее интересный вклад связан с возможным вращением системы слоев, причем локально молекулы остаются перпендикулярными слоям. Флуктуации $\delta\varepsilon$ тензора диэлектрической проницаемости, связанные с такими вращениями, можно получить, записав, как было сделано в гл. 3 для нематиков,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_\perp + \varepsilon_a \quad [\mathbf{n}:\mathbf{n}], \\ \delta\varepsilon &= \varepsilon_a \, [\delta\mathbf{n}:\mathbf{n} + \mathbf{n}:\delta\mathbf{n}]. \end{aligned}$$

Используя уравнение (7.4), получаем два неисчезающих слагаемых

$$\delta\varepsilon_{xz} = -\varepsilon_a \frac{\partial u}{\partial x},$$
$$\delta\varepsilon_{yz} = -\varepsilon_a \frac{\partial u}{\partial y}. \tag{7.31}$$

Предполагая, что ε_a не слишком велико, с помощью борновского приближения находим интенсивность рассеяния q (для данного волнового вектора рассеяния $\mathbf{q}$):

$$I(q) = \langle |\mathbf{i} \cdot \delta\varepsilon(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{f}|^2 \rangle. \tag{7.32}$$

Таким образом, чтобы получить сильное рассеяние, следует направить вектор поляризации $\mathbf{i}$ падающей волны вдоль z, а вектор поляризации $\mathbf{f}$ рассеянной волны в плоскости (xy) или наоборот. Предположим, что это условие выполнено. Тогда, используя уравнения (7.29), (7.31), (7.32), находим

$$I = \frac{k_B T}{\bar{B}} \varepsilon_a^2 \frac{q^2}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^4}. \tag{7.33}$$

Уравнение (7.33) предсказывает существование двух сильно отличающихся режимов:

1. Если $\mathbf{q}$ наклонно ($q_z \sim q_\perp \neq 0$), можно записать

$$I \sim \varepsilon_a^2 \frac{k_B T}{\bar{B}} \frac{q_\perp^2}{q_z^2}, \tag{7.34}$$

так как $q\lambda \ll 1$ для видимого света. Интенсивность I будет тогда порядка $k_B T/\bar{B}$, т. е. будет сравнимой с интенсивностью рассеяния для обычной жидкости. Заметим, что ситуация с «косым» падением соответствует большинству случаев рассеяния в экспериментах на прохождение. Таким образом, уравнение (7.34) показывает, что смектик А с монодоменной текстурой не будет мутным, подобно нематику. Это действительно наблюдается на опыте.

2. Если $\mathbf{q}$ лежит в плоскости слоев ($q_z = 0$), интенсивность будет

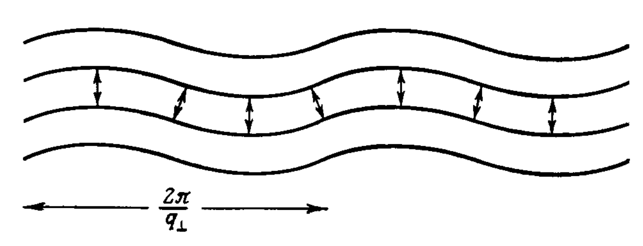
$$I = \varepsilon_a^2 \frac{k_B T}{\bar{B}\lambda^2 q^2} = \varepsilon_a^2 \frac{k_B T}{K_1 q^2}. \tag{7.35}$$

Уравнение (7.35) имеет вид, найденный в гл. 3 для рассеяния нематиками, и предсказывает очень высокую интенсивность. Физически моды $q_z = 0$ — это чистые моды волнообразной модуляции (фиг. 7.7), для которых слои деформируются, а расстояние между ними не меняется. Флуктуации этого типа требуют малой затраты энергии и имеют большую амплитуду.

Условие $q_z = 0$ ограничивает интенсивное рассеяние конусом (фиг. 7.8). Угол этого конуса определен очень четко. Из уравнения (7.33) мы видим, что I принимает большое значение при

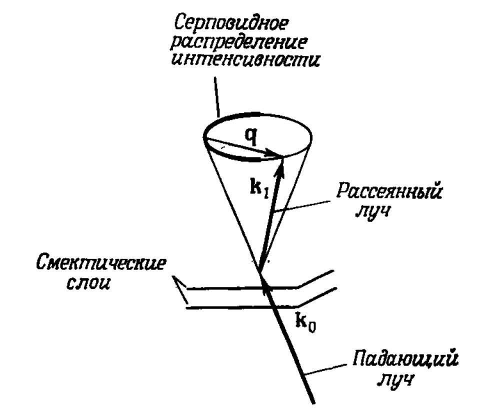
$$q_z^2 < \lambda^2 q^4, \qquad \frac{q_z}{q} < \lambda q \sim 10^{-3}. \tag{7.36}$$

Это показывает, что эксперименты по рассеянию можно выполнить только на очень хороших монодоменных образцах. Кроме того,



Фиг. 7.7. Чисто волнообразная мода в смектиках: в этой моде расстояние между слоями не меняется.

толщина образца должна быть большой, чтобы была уверенность, что волнообразная модуляция не устранится ограничивающими поверхностями. При этом требование к d получается из уравнения (7.36), если произвести замену $q_z \to \pi/d$. На практике рассея-



Фиг. 7.8. Распределение интенсивности рассеянного света в идеальном образце смектика.

Для простоты пренебрегаем разницей показателей преломления для двух поляризаций i и f: тогда длины векторов $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}_1$ одинаковы.

ние света на тепловых волнообразных модуляциях пока еще не наблюдалось. Оно маскируется статической модуляцией из-за нерегулярности стенок (см. стр. 338, а также [28, 29]).

Обсудим теперь влияние флуктуаций на *рассеяние рентгеновских лучей* смектиком А. В этой связи важное замечание было

сделано впервые Пайерлсом и Ландау [15]; средний квадрат флуктуаций $\langle u^2(\mathbf{r})\rangle$ в точке $\mathbf{r}$ в нулевом поле *расходится*. В более общем случае, распространяя уравнение (7.29) на случай конечного магнитного поля H, приложенного вдоль оптической оси, и предполагая $\chi_a > 0$, находим [22]

$$\langle u^2(\mathbf{r})\rangle = \frac{k_B T}{4\pi \bar{B}\lambda} \ln(\xi_1/a), \tag{7.37}$$

где $\xi_1 = (K_1/\chi_a)^{1/2}H^{-1}$ расходится для $H \to 0$. На практике расходимость $\langle u^2\rangle$ слабая, но принципиально она важна. Она показывает, что в нулевом поле истинное расположение слоев не может соответствовать нашему обычному представлению о дальнем порядке.

В этом месте, может быть, полезно кратко рассказать, каковы должны были бы быть последствия существования обычного дальнего порядка с точки зрения рассеяния рентгеновских лучей. Основной чертой здесь является то, что в интенсивности $I(\mathbf{q})$ как функции волнового вектора рассеяния $\mathbf{q}$ обнаруживаются пики, являющиеся δ-функциями в $\mathbf{q}$-пространстве, в некоторых точках обратной решетки (так называемые брэгговские пики)

$$\mathbf{q} = \boldsymbol{\tau}.$$

Для рассматриваемого случая $\tau_x = \tau_y = 0$, $\tau_z = n(2\pi/a)$, где n — целое число. Если у нас имеется тепловое движение, но сохраняется дальний порядок, появляются два новых эффекта:

1) при всех q возникает некоторое диффузное рассеяние;

2) интенсивность брэгговского пика (τ) уменьшается на некоторый «дебай-уоллеровский фактор» [30], связанный с флуктуациями $\langle u^2(\mathbf{r})\rangle$ соотношением

$$\frac{I}{I_{\text{идеал}}} = \exp(-\tau^2\langle u^2\rangle). \tag{7.38}$$

Возвратимся к действительной ситуации в смектиках А. Здесь $\langle u^2\rangle$ бесконечно, и дебай-уоллеровский фактор исчезает. Тогда в рассеянии не может быть δ-образных пиков. В номинальных точках брэгговских отражений останутся, однако, некоторые *более слабые сингулярности*. Эти сингулярности теоретически исследовались в двух очень различных случаях:

1. В двумерных модельных системах, построенных по аналогии с ламеллярной фазой мыл [31]. Эта модель сильно ангармонична, но точно решается. Сингулярности в этом случае оказываются логарифмическими.

2. В трехмерной задаче в предположении существования квадратичной свободной энергии вида (7.28) [1]). Вычисления провел

[1]) При этом ангармоническими эффектами пренебрегают, что, вероятно, приемлемо в большинстве случаев. Однако это допущение вблизи перехода второго рода смектик А — нематик может нарушаться.

Кайе [32] [1]); они привели к сингулярности в $I(\mathbf{q})$ вблизи $\mathbf{q} = \boldsymbol{\tau}$, которая содержит характеристический показатель $x(T)$, меняющийся с температурой. Этот необычный вид был найден теоретически в некоторых других квазиупорядоченных системах, однако до настоящего времени он не был подтвержден экспериментально [2]).

7.2.1.8. Текстуры и дефекты

1. *Капельки со ступеньками.* Мы видели, что смектик А между двумя стеклянными пластинами часто имеет гомеотропную текстуру. Что произойдет, если использовать только одну пластину, сделанную из стекла, слюды и т. д., и оставить одну поверхность свободной? При определенных предосторожностях можно получить капельки со ступеньками, показанные на фото 20. Это явление уже давно открыл Гранжан; оно известно во французской литературе под названием goutte á gradins. Толщина каждой ступеньки макроскопическая и составляет, как правило, 10 мкм или больше [3]), но вся картина очень напоминает слоистый материал. Оптические наблюдения показывают также, что эта структура совершенно жидкая, соседние ступеньки могут легко скользить относительно друг друга.

Заметим, что боковая стенка, которой оканчивается каждая ступенька, не является простой вертикальной поверхностью, а имеет более сложную структуру [6].

2. *Конфокальная текстура.* Плоская упаковка слоев легко деформируется при условии, что *расстояние между слоями сохраняется.*

При этом упругое слагаемое $\overline{B}$ [см. (7.8)] не дает вклада в энергию, и существенным оказывается только малое слагаемое, зависящее от кривизны K_1. Полезно отметить, что при неизменном расстоянии между слоями единственное разрешенное искажение поля директора $\mathbf{n}$ — это такое, которое приводит к поперечному изгибу; продольный изгиб и кручение невозможны. Это можно показать следующим образом. Для системы искривленных слоев криволинейный интеграл

$$\nu_{AB} = \int_A^B \mathbf{n} \cdot d\mathbf{r} \, \frac{1}{a(\mathbf{r})}$$

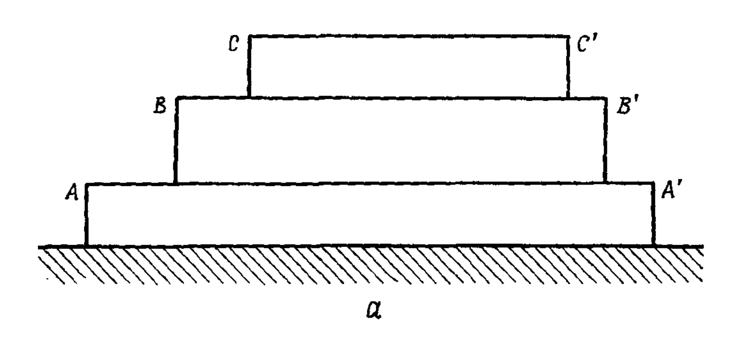
---

1) В уравнении (9b) этой работы правильным показателем степени является $4 - 2x$, а не $2 - 2x$.

2) Эти эксперименты могут быть усложнены из-за влияния дислокаций.

3) Изучение тонкой структуры ступеньки с помощью электронного микроскопа показало [114*,] что ее высота соответствует расстояниям между слоями.— *Прим. ред.*





б

Фото 20. «Капелька со ступеньками». (Любезно предоставил Ж. Бийяр.)

а — вид сбоку: наблюдатель *O* обнаруживает уступы, расположенные в *C*, *C'* и т. д. Промежутки, т. е. плоские области между *C* и *C'* и т. д., гомеотропны и прозрачны; *б* — типичный вид сверху: уступы проявляются в виде темных линий.

измеряет число слоев, пересекаемых путем интегрирования, проходящим от точки А до точки В. В отсутствие каких-либо дефектов (дислокаций и т. д.) это число ν_{AB} не должно зависеть от выбора пути между А и В. Это предполагает, что интеграл по любому замкнутому контуру равен нулю:

$$\oint \mathbf{n}\cdot d\mathbf{r}\,\frac{1}{a}=0$$

или

$$\operatorname{rot}\left(\frac{1}{a}\,\mathbf{n}\right)=0.$$

Если a не зависит от $\mathbf{r}$ (расстояние между слоями постоянно), это дает $\operatorname{rot}\mathbf{n}=0$. Тогда запрещены как продольный изгиб $\mathbf{n}\times\operatorname{rot}\mathbf{n}$, так и кручение $\mathbf{n}\cdot\operatorname{rot}\mathbf{n}$.

Предположим теперь, что a сохраняет свое начальное значение. Каков будет вид разрешенной деформации поперечного изгиба?

а. Простейший случай показан на фиг. 7.1, *а*, где слои замыкаются в цилиндры с осью Γ_1. Такой тип цилиндрического расположения виден во многих случаях, и в частности при возникновении фазы А из изотропной фазы, состоящей из смектогена и растворителя. Этот процесс роста детально изучал Мейер [33]. Текстуры с такими цилиндрическими стержнями обычно называются *миелиновыми* по аналогии с миелиновой оболочкой некоторых нервов.

б. Мы можем согнуть стержень и замкнуть его на себя так, чтобы получился тор (фиг. 7.1, *б*). Заметим, что при таком расположении появляются *две* сингулярные линии: круг Γ_1 и тор Γ_2. Детальная конфигурация слоев вблизи этих линий обсуждалась де Женом [34].

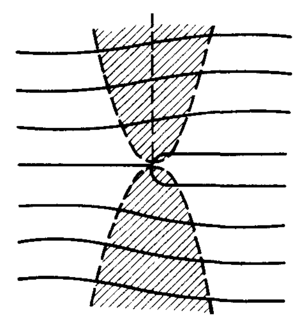
в. Наиболее общий случай получится, если заменить Γ_1 эллипсом, а Γ_2 — гиперболой (фиг. 7.1, *в*). Это *конфокальная текстура*, впервые изученная Фриделем [4]. Упаковка элементов способом, показанным на фиг. 7.1, *в*, дает большинство известных текстур: «веера», «полигоны» и т. д. (см. [6] и [35]).

3. *Дислокации*. Основная особенность деформаций в смектиках состоит в том, что кручение и продольный изгиб запрещены [см. (7.5)]. При идеальном конфокальном расположении имеется только поперечный изгиб. Однако из-за граничных условий или действия внешних полей может появиться тенденция к созданию некоторого кручения или некоторого продольного изгиба. Каким способом эти деформации могут осуществляться?

Ответ на этот вопрос будет ясен, если ввести в структуру определенную плотность линий дислокаций. Природа этих линий

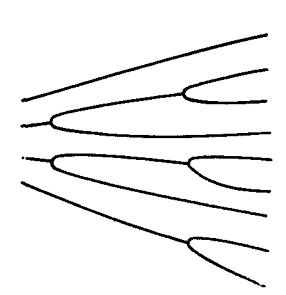
в смектиках обсуждалась Фриделем и Клеманом (см. [5], гл. 4) [1]). Искажения дальнего порядка около краевой дислокации показаны на фиг. 7.9 (см. [36]). Из фиг. 7.10 видно, например, как можно получить некоторый изгиб, если разрешены краевые дислокации. Доказательство некоторого отклонения от идеальности для конфокальной текстуры, показывающее нарушение правила «только поперечный изгиб», обсуждалось Булиганом [6].

Непосредственное наблюдение линий дислокации в смектиках затруднено, если они имеют единичную силу (или, говоря более



Фиг. 7.9. Краевая дислокация в смектике А.

Искажения, созданные дислокацией, падают быстро вдоль x, но медленно (как $|z|^{-1/2}$) вдоль оптической оси. Практически они сосредоточены в двух параболических областях (заштрихованные области).



Фиг. 7.10. Конечная плотность краевых дислокаций дает возможность создать в смектике А продольный изгиб.

привычным языком, если вектор Бюргерса **b**[2]) равен одному из расстояний между слоями). Линии с большими **b** видны лучше, и они недавно наблюдались непосредственно под микроскопом [37].

7.2.2. Динамика смектиков А

Упрощенный вариант динамического уравнения для смектиков А в пренебрежении затуханием и проницаемостью можно найти в работе [22]. Гораздо более полное описание недавно предложили Мартин, Пароди и Першан [38] [3]). Здесь мы попытаемся выбрать способ изложения, промежуточный между двумя предельными случаями, и изложим основы самым примитивным образом.

---

[1]) Теорию дислокаций в смектиках А разработал Клеман [116*, 117*].— *Прим. ред.*

[2]) Определение вектора Бюргерса см., например, в гл. 4 работы [5].

[3]) Дальнейшее развитие динамической теории см. в работах [117*, 118*].— *Прим. ред.*

7.2.2.1. Принципы

Как пояснялось ранее в разд. 7.2.1, при динамических исследованиях мы должны рассматривать смещение u слоев и объемное растяжение как независимые переменные. С этими двумя переменными связаны две различные скорости:

1) скорость молекул $\mathbf{v}$, которая удовлетворяет закону сохранения

$$\operatorname{div}\mathbf{v}+\dot{\theta}=0; \qquad (7.39)$$

2) вертикальная скорость слоев $\dot{u}$.

Уравнение движения имеет вид

$$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt}=-\nabla p+\mathbf{g}+\nabla\cdot\sigma'. \qquad (7.40)$$

Поясним вначале значение различных слагаемых в уравнении (7.40):

1. Давление p находится из плотности энергии U с помощью уравнения [1])

$$p=-\frac{\partial U}{\partial\theta}. \qquad (7.41)$$

Точный вид U подобен тому, который был получен в уравнении (7.8) для свободной энергии F, но теперь имеются два типа растяжения: θ (объемное) и $\gamma=\partial u/\partial z$. Кроме того, упругие постоянные теперь определяются для адиабатического случая, а не для изотермического. Это приводит к следующему виду U:

$$U=\frac{1}{2}A_0\theta^2+C_0\theta\gamma+\frac{1}{2}B_0\gamma^2+\frac{1}{2}\chi_aH^2\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right]+$$
$$+\frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2u}{\partial y^2}\right)^2. \qquad (7.42)$$

Таким образом, в первом порядке по амплитуде

$$p=-(A_0\theta+C_0\gamma). \qquad (7.43)$$

2. Сила $\mathbf{g}$ в уравнении (7.40) параллельна Oz. Это возвращающая сила, действующая на слои и обусловленная энергией U. Более подробно из уравнения (7.42) находим

$$g=\frac{\partial}{\partial z}(C_0\theta+B_0\gamma)+\chi_aH^2\left(\frac{\partial^2u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2u}{\partial y^2}\right)-K_1\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)^2u. \qquad (7.44)$$

3. Наконец, тензор σ' в уравнении (7.40) описывает эффекты трения. Заметим, что σ' можно выбрать *симметричным*. Внешние моменты, обусловленные магнитным полем H, уже учтены в $\mathbf{g}$.

---

[1]) В уравнении (7.40) опущены слагаемые, аналогичные слагаемым Эриксена для нематиков. Они квадратичны по амплитуде, и при движениях малой амплитуды ими можно пренебречь.

Источник энтропии теперь можно записать как

$$T\dot{S} = \sigma' : \mathbf{A} + g(\dot{u} - v_z) + \mathbf{E}\cdot\mathbf{J}, \tag{7.45}$$

где $\mathbf{A}$ — тензор скоростей сдвига. Первое слагаемое нам знакомо, второе описывает *просачивание* в смысле Хельфриха. Оно исчезает для случая однородного перемещения ($\dot{u} = v_z = \mathrm{const}$). Третье слагаемое связано с обычными эффектами переноса. Для конкретности мы будем говорить, что $\mathbf{J}$ — поток тепла и что в этом случае $\mathbf{E} = -\nabla T/T$.

Выбирая в качестве потоков $\mathbf{A}$, g и $\mathbf{E}$, а в качестве сил — величины σ', $\dot{u} - v_z$ и $\mathbf{J}$, можно записать затем следующие феноменологические уравнения:

$$\begin{aligned}\sigma'_{\alpha\beta} &= \alpha_0\delta_{\alpha\beta}A_{\mu\mu} + \alpha_1\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z}A_{zz} + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \\ &+ \bar{\alpha}_{56}(\delta_{\alpha z}A_{z\beta} + \delta_{\beta z}A_{z\alpha}) + \alpha_7\delta_{\alpha z}\delta_{\beta z}A_{\mu\mu}, \\ \dot{u} - v_z &= \lambda_p g + \mu E_z, \\ J_z &= \mu g + \sigma_{\parallel} E_z, \\ J_\alpha &= \sigma_\perp E_\alpha \quad (\alpha = x, y).\end{aligned} \tag{7.46}$$

Уравнение для σ' включает пять коэффициентов вязкости, как обычно, для анизотропной сжимаемой жидкости с одной выделенной осью. Заметим, что симметрия не допускает никакой связи между σ' и g или $\mathbf{E}$. Параметр λ_p можно назвать коэффициентом просачивания. Наконец, μ описывает взаимодействие между потоком вещества и полем E_z, известное в физике мембран [39].

Уравнения (7.39), (7.40), (7.46) позволяют, в частности, обсудить колебания малой амплитуды в смектиках A для произвольного волнового вектора $\mathbf{q}$ при условии, что $\mathbf{q}$ в молекулярном масштабе мало. Результат критически зависит от ориентации $\mathbf{q}$. Некоторые случаи будут обсуждаться ниже.

7.2.2.2. Волнообразная мода

Мода этого типа была показана на фиг. 7.7, а интенсивность рассеяния света, связанная с ней, обсуждалась в разд. 7.2.1. Она соответствует волновому вектору $\mathbf{q}$ в плоскости слоев. Ниже мы выбираем $\mathbf{q}$ вдоль оси x. Для этой конкретной моды расстояние между слоями не меняется. Единственная возвращающая сила g — это слабая сила, связанная с кривизной, такая же, как в нематике. Тогда эта мода очень сильно затухает и становится такой медленной, что адиабатические условия заменяются обычно на изотермические.

Для простоты предположим также, что $H=0$. Тогда уравнения движения сводятся к

$$g = -(K_1 q^2) q^2 u = \lambda_p^{-1} (\dot{u} - v_z), \tag{7.47}$$

$$\rho \dot{v}_z = -\eta_u q^2 v_z + g, \tag{7.48}$$

где мы ввели эффективную вязкость

$$\eta_u = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_{56}). \tag{7.49}$$

Инерционный член $\rho \dot{v}_z$ в уравнении (7.48) пренебрежимо мал. Исключая v_z в уравнениях (7.47) и (7.48), получаем

$$\dot{u} + \frac{K_1 q^2}{\eta_u} u + K_1 \lambda_p q^4 = 0. \tag{7.50}$$

Последнее слагаемое для малых q можно опустить, и мы видим, что волнообразная мода релаксирует с декрементом

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{K_1 q^2}{\eta_u}.$$

Из этих уравнений можно также найти относительное просачивание

$$\frac{-\dot{u} + v_z}{\dot{u}} = \lambda_p \eta_u q_\perp^2 \ll 1. \tag{7.51}$$

Таким образом, просачивание весьма слабое. В действительности при выводе формулы (7.51) в оригинальной работе [22] проницаемость с самого начала была опущена. Релаксационные свойства волнообразной моды в принципе можно изучать, как и в случае нематиков, с помощью неупругого рассеяния света (техника оптического гетеродинирования). Интенсивность здесь достаточная. Основная проблема — это приготовить очень совершенный монокристалл.

7.2.2.3. Звуковые волны

Если волновой вектор $\mathbf{q}$ является наклонным по отношению к слоям, например $\mathbf{q}$ в плоскости (xz), ситуация совершенно иная. В этом случае смещение u должно быть связано с некоторой модуляцией расстояния между слоями. Аналогично скорость v_x связана с объемным растяжением θ. По этой причине можно ожидать существования *двух типов* звуковых волн, описывающих связанные колебания плотности и расстояния между слоями [22]. Можно отметить следующие особенности:

1) эффекты затухания слабы и частоты почти действительные;

2) проницаемость снова пренебрежимо мала ($v_z \cong \dot{u}$);

3) волны скорее адиабатические, чем изотермические.

Эти волны можно было бы наблюдать либо современными акустическими методами, либо с помощью бриллюэновского рассеяния света. В настоящее время эксперименты ведутся в обоих направлениях. Предварительные данные [40, 41] показывают, что коэффициент сжимаемости A_0 в уравнении (7.42) значительно больше двух других коэффициентов B_0 и C_0. В этом пределе колебания θ и системы слоев становятся почти не связанными. Одна акустическая ветвь связана с флуктуациями плотности, а ее скорость

$$c_1 \simeq \left(\frac{A_0}{\rho_0}\right)^{1/2} \tag{7.52}$$

не зависит по сути дела от направления распространения. Она называется «первым звуком». Другая акустическая ветвь описывает изменение расстояния между слоями, которое происходит при почти постоянной плотности. Скорость c_2 в этой ветви много меньше, чем c_1 и сильно зависит от угла f между $\mathbf{q}$ и z:

$$c_2 \simeq \left(\frac{B_0}{\rho}\right)^{1/2} \sin f \cos f. \tag{7.53}$$

Эта ветвь называется *вторым звуком*. Это название напоминает о сверхтекучем гелии, где также существуют две фононные ветви. В последнем случае второй звук связан с флуктуациями фазы комплексного параметра порядка. В смектиках А смещение u тесно связано с фазой — отсюда и аналогия. Это обстоятельство более подробно будет описано в следующем разделе.

Вычисление c_2 в пределе слабого взаимодействия с первым звуком поучительно и относительно просто. Опишем его здесь вкратце. В этом пределе уравнение (7.39) сводится к условию несжимаемости. Если волновой вектор $\mathbf{q}$ лежит в плоскости (xz), оно принимает вид

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0.$$

В выражении (7.44) для силы g все эффекты поля и кривизны можно опустить. Слагаемое $C_0\theta$ также пренебрежимо мало, поскольку $\theta \to 0$. Таким образом, $g \to B_0 \partial\gamma/\partial z$, и уравнение (7.40) для ускорения в пренебрежении всеми слагаемыми, описывающими затухание, сводится к

$$\rho\dot{v}_z = -\frac{\partial p}{\partial z} + B_0 \frac{\partial \gamma}{\partial z},$$

$$\rho\dot{v}_x = -\frac{\partial p}{\partial x}.$$

Давление можно исключить, используя условие несжимаемости

$$p = -\frac{1}{q^2} B_0 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} = \frac{q_z^2}{q^2} B_0 \gamma.$$

Наконец, проницаемость пренебрежимо мала ($v_z = \dot{u}$). Это дает $\dot{\gamma} = \partial v_z / \partial z$. Вводя эти результаты в уравнения для ускорения, получаем

$$\rho \ddot{\gamma} = \left(1 - \frac{q_z^2}{q^2}\right) B_0 \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} = -B_0 \frac{q_z^2 q_\perp^2}{q^2} \gamma,$$

что приводит наконец к соотношению (7.53).

Замечательна угловая зависимость c_2. Из уравнения (7.53) видно, что $c_2 = 0$, когда $f = \frac{1}{2}\pi$. Этот случай соответствует обсуждавшейся ранее волнообразной моде. Но c_2 также исчезает, когда $f = 0$. Это обстоятельство было обнаружено в работе [22], но осталось не объясненным. Оно было полностью разъяснено Мартином, Пароди и Першаном [38]. Они показали, что при $f \to 0$ становятся весьма важными эффекты просачивания [1]), которые будут обсуждаться в следующем разделе.

Кроме звуковых волн (c_1 и c_2), которые мы здесь рассмотрели, для данного вектора **q** имеется также еще одна механическая мода, с которой связана компонента скорости v_y, перпендикулярная **q** и оптической оси. Это затухающая мода гидродинамического сдвига, не связанная с u и θ, с декрементом затухания типа $\eta_{\text{эфф}} q^2/\rho$, где $\eta_{\text{эфф}}$ — некоторое среднее из коэффициентов трения α, зависящее от угла f.

7.2.2.4. Эффекты просачивания

Кажущаяся вязкость смектиков, измеренная капиллярным методом [42, 43], громадна. Это не означает, что коэффициенты трения α, введенные в уравнении (7.46), аномально велики. Эффект можно понять в рамках процесса просачивания, что было впервые предложено Хельфрихом [44, 45].

Принцип этого объяснения уже обсуждался в гл. 6 в связи с холестерической системой. В своей основе он связан с существованием слоев. Если в капилляре имеется закрепленная текстура с фиксированными слоями, перпендикулярными оси капилляра z, то для того, чтобы провести молекулы сквозь слой, требуется некоторый градиент давления $p' = -\partial p / \partial z$. Его можно связать с нашими динамическими уравнениями (7.40) и (7.36). Для однородного потока в отсутствие градиента в стационарном состоянии должно выполняться в соответствии с уравнением (7.40) равенство

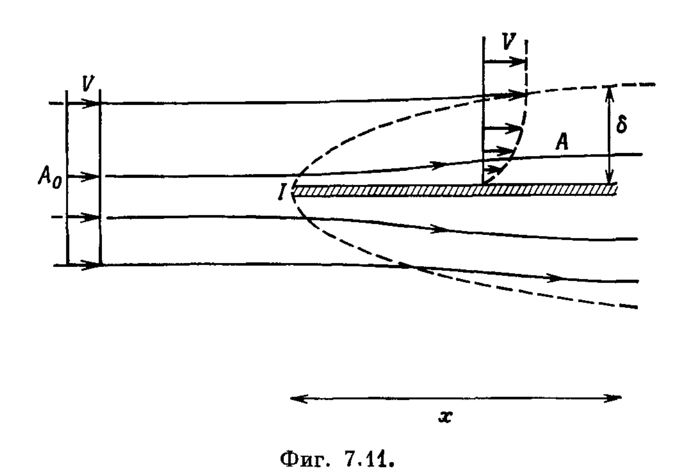
$$-\nabla p + \mathbf{g} = 0. \qquad (7.54)$$

[1]) Обсуждение этого вопроса см. в [119*]. — *Прим. ред.*

Рассмотрим теперь второе равенство (7.46) в изотермическом случае ($\mathbf{E} = 0$) и при закрепленных слоях ($\dot{u} = 0$). Мы получаем

$$-v_z = \lambda_p \nabla p. \quad (7.55)$$

Скорость потока пропорциональна, таким образом, градиенту давления и не зависит от диаметра струи. Это существенно отличается от обычного закона Пуазейля и объясняет громадную кажущуюся вязкость. Коэффициент просачивания λ_p можно в принципе извлечь из исследований течений точно контролируемых текстур.



Фиг. 7.11.

Замечательная черта многих течений смектиков — это существование *пограничного слоя*, которым ограничивается процесс просачивания [46]. Эти пограничные слои совершенно отличаются от обычных пограничных слоев в течении изотропной жидкости. В частности, они присутствуют даже в очень медленных течениях в режиме, когда уравнения, описывающие течение, полностью линейны. Природу этих слоев можно понять из следующего примера: смектик движется с малой скоростью v вдоль тонкой пластины, параллельной слоям. Эта ситуация представлена на фиг. 7.11.

Предполагается, что слои смектика неискажены и параллельны пластине. Рассмотрим элемент жидкости, первоначально находившийся в удаленной точке A_0 и позже пришедший в точку A, весьма близкую к пластине. Его начальная скорость была V_1, а конечная скорость должна быть малой, поскольку он находится очень близко к неподвижному препятствию. Тогда давление p в точке A должно быть больше давления в удаленной точке A_0. Это последнее давление можно выбрать равным нулю. Область повышенного давле-

ния простирается на расстояние δ от пластины. Это расстояние и определяет толщину пограничного слоя. На больших расстояниях возмущение течения несущественно.

Величину δ можно оценить с помощью следующего качественного рассуждения:

1. Вертикальный градиент давления порядка $-p/\delta$ вызывает просачивание со скоростью

$$v_z \sim \frac{\lambda_p p}{\delta}. \tag{7.56}$$

2. Для рассматриваемых здесь течений смектик можно считать несжимаемым. Тогда расход втекающей жидкости от невозмущенных линий тока, пересекающих интервал δ, по порядку величины равный $V\delta$, должен точно компенсироваться расходом вытекающей просачивающейся жидкости, уходящей с длины $IA = x$:

$$V\delta \approx v_z x. \tag{7.57}$$

3. Инерционные эффекты пренебрежимо малы, как это имеет место при малых числах Рейнольдса. Тогда условие равновесия сил вдоль пластины есть просто

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \nabla^2 v_x = 0. \tag{7.58}$$

Мы вскоре увидим, что наиболее резкое изменение v_x происходит вдоль z, т. е. в тонком слое толщины δ. Тогда мы можем положить

$$\nabla^2 v_x \approx \frac{v_x}{\delta^2} \approx \frac{V}{\delta^2} \tag{7.59}$$

и переписать уравнение (7.58) в виде

$$\frac{p}{x} \sim \eta \frac{V}{\delta^2}. \tag{7.60}$$

Уравнения (7.56), (7.57) и (7.60) совместны, если

$$\delta^2 = \varkappa^{-1} x, \tag{7.61}$$

где $\varkappa^{-1}$ — микроскопическая длина, определяемая соотношением

$$\varkappa = (\lambda_p \eta)^{1/2}. \tag{7.62}$$

В большинстве случаев можно ожидать, что $\varkappa^{-1}$ сравнимо с толщиной слоя. Нас интересуют значения x, много большие $\varkappa^{-1}$. Из приведенного выше равенства видно, что

$$\frac{\delta}{x} \sim (kx)^{-1/2} \ll 1.$$

Мы видим, что пограничный слой *тонкий*. Для типичных значений $x = 10$ мкм и $\varkappa^{-1} = 10$ Å можно ожидать $\delta = 1000$ Å — вели-

чины, достаточно большой, чтобы имела смысл континуальная теория, но слишком малой, чтобы ее можно было наблюдать оптическими методами.

Приведенный выше пример удобен для того, чтобы показать, как могут возникнуть пограничные слои, но он не связан непосредственно с экспериментом. С другой стороны, понятие о пограничном слое оказывается важным во многих практических задачах [47]:

1) движение взвешенных тел и линейных дислокаций;
2) динамика волнообразной моды между двумя плоскими пластинами;
3) поверхностные волны в смектиках [48];
4) сжатие смектика между двумя пластинами.

В случаях 2, 3, 4 толщина пограничного слоя мала и просачивание ограничено весьма тонкими слоями. Вне этих слоев течение сравнительно простое. Аналогичные эффекты можно ожидать и у холестериков [49], но соответствующие эксперименты пока еще не проведены.

Другой возможный способ нахождения коэффициента просачивания λ_p заключается в исследовании спонтанных флуктуаций мод слоев. В частности, процесс проницаемости доминирует в модах с волновым вектором $\mathbf{q}$, *параллельным оптической оси* ($q_\perp = 0$ или $f = 0$).

Чтобы понять это, ограничимся одним простым предельным случаем. Предположим, что

1) изменения плотности пренебрежимо малы [$\theta = 0$ и, таким образом, $v_z = 0$, как можно видеть из уравнения (7.39)];

2) температурные флуктуации затухают быстрее, чем флуктуации u (температурных градиентов нет).

Учитывая эти допущения, вернемся ко второму уравнению (7.46), которое теперь примет вид

$$\dot{u} = \lambda_p g. \tag{7.63}$$

Подробный вид g получается из уравнения (7.44), однако теперь используются изотермические коэффициенты жесткости B, C:

$$g = \frac{\partial}{\partial z}[C\theta + B\gamma] \simeq B\frac{\partial\gamma}{\partial z} = B\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}. \tag{7.64}$$

Сравнивая уравнения (7.63) и (7.64), мы видим, что смещение u подчиняется простому уравнению диффузии [38]

$$\dot{u} = \lambda_p B\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}. \tag{7.65}$$

Это показывает, что, когда угол f между $\mathbf{q}$ и нормалью к слоям стремится к нулю, мода второго звука вырождается в моду, связанную с просачиванием и отличающуюся чисто вязким поведе-

нием с декрементом затухания

$$\frac{1}{\tau_q} = \lambda_p B q^2. \tag{7.66}$$

В большинстве случаев можно ожидать, что $B\lambda_p$ сравнимо (хотя в точности и не равно ему) с коэффициентом самодиффузии $D_{\parallel}$ молекул вещества образца, измеренным вдоль оптической оси [1].

7.2.3. Смектики С

Существование смектических фаз с наклонными молекулами в слоях допускалось уже давно [1], но показано это было только недавно [8] с помощью оптических измерений на монодоменном образце. Симметрия здесь моноклинного типа (фиг. 7.3). Если C-директор направлен вдоль оси x, то плоскость (xz) является плоскостью симметрии [2]. Имеется также центр симметрии в любой точке в середине слоя [3]. Как обсуждалось в разд. 7.1.1.2, любой тензор, например тензор диэлектрической проницаемости, имеет три неэквивалентные оси: первая приблизительно параллельна направлению упорядочения (в плоскости симметрии), вторая перпендикулярна первой в той же плоскости, а третья направлена вдоль y [4]. Оказывается, что для многих тензорных свойств значения, измеренные вдоль второй и третьей осей, примерно равны. Среда почти одноосная, но с осью, наклоненной на угол ω относительно нормали к слоям. Значения ω (T) для ТББА показаны на фиг. 7.12.

Как уже подчеркивалось в разд. 7.1, в смектике С имеются две различные степени свободы:

1. C-директор $\mathbf{c}$ в случае, показанном на фиг. 7.2, — это единичный вектор, направленный вдоль оси x. Но, конечно, можно вращать вектор $\mathbf{c}$ вокруг оси z, не меняя свободной энергии. Таким образом, вектор $\mathbf{c}$ в некотором смысле подобен директору в нематике, и смектики С обладают многими чертами нематиков. Чтобы описать состояние, в котором $\mathbf{c}$ вращается, часто удобно ввести соответствующий угол вращения, который мы назовем Ω_z.

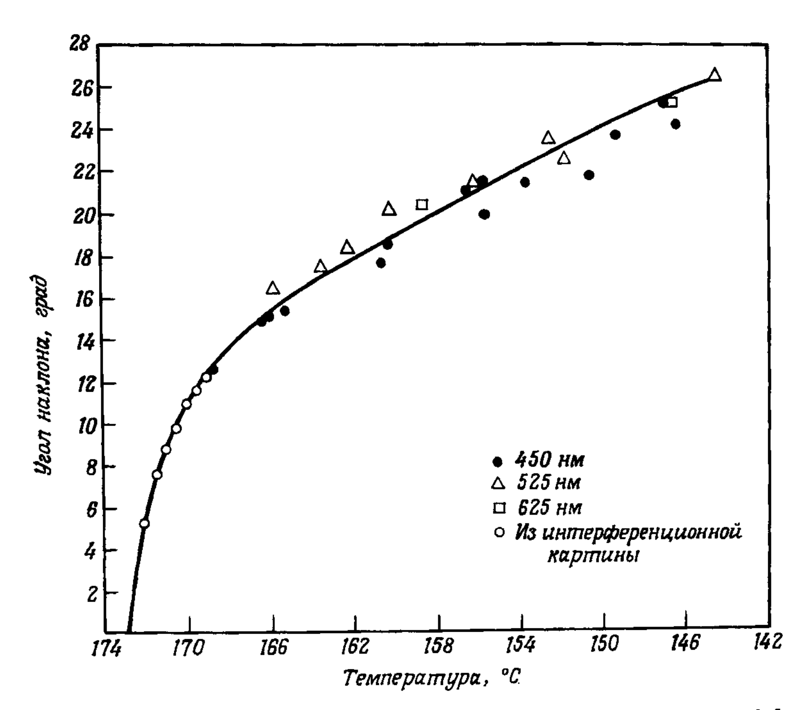
---

[1]) Уравнение (7.66) верно только в случае, когда флуктуации u по сути дела изотермические. Для этого требуется, чтобы эффективный коэффициент диффузии $\lambda_p B$ был меньше температуропроводности D_t, равной отношению теплопроводности к теплоемкости.

[2]) Мы предположим на время, что молекулы вещества ахиральны. Тогда плоскости симметрии разрешены. Позже мы вкратце обсудим искажения, которые появляются, если ввести хиральность.

[3]) В настоящее время случаи сегнетоэлектричества в ахиральных смектиках С неизвестны.

[4]) Заметим, что для двух разных физических свойств первые оси не обязательно одинаковы.



Фиг. 7.12. Изменение угла наклона с температурой для ТББА [9].

2. «Вертикальное» смещение слоев u (r) (вдоль оси z) определяется, как в смектиках А. Снова однородное смещение не меняет энергии. Таким образом, длинноволновые флуктуации u не требуют затрат большой энергии и имеют большие амплитуды. Все связанные с этим эффекты, которые мы обсуждали для смектиков, имеют здесь свои аналоги.

Обрисуем теперь вкратце статическую континуальную теорию для смектиков С, используя переменные Ω_z ($\mathbf{r}$) и u ($\mathbf{r}$). Поскольку постоянное $\partial u/\partial y$ соответствует вращению Ω_x вокруг оси x, иногда удобно использовать одновременно три малых угла вращения [50]:

$$\Omega_x = \frac{\partial u}{\partial y}, \qquad \Omega_y = -\frac{\partial u}{\partial x}, \qquad \Omega_z. \tag{7.67}$$

Заметим, что уравнения (7.67) приводят к соотношению

$$\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_y}{\partial y} = 0. \tag{7.68}$$

Однородное вращение не меняет свободной энергии F, поэтому часть F_d величины F, связанная с упругими деформациями, должна быть функцией градиентов $\partial_\alpha \Omega_\beta$ или, короче, $\nabla \boldsymbol{\Omega}$. Вели-

чина F_d также зависит от изменения расстояния между слоями, описываемого формулой

$$\gamma=\frac{\partial u}{\partial z}.$$

Чтобы более подробно записать F, заметим сначала, что слагаемые, линейные по градиенту $\nabla\mathbf{\Omega}$, не должны появляться, если у неискаженной структуры есть центр симметрии. При операции отражения относительно этого центра вектор вращения (псевдовектор), такой, как $\mathbf{\Omega}$, не меняется, тогда как оператор ∇ меняет знак. Если первоначальное расстояние между слоями равно своему равновесному значению, то слагаемое, линейное по γ, также отсутствует.

Наконец, используя эквивалентность слагаемых, которые можно превращать друг в друга с помощью интегрирования по частям, и исключая некоторые ненаблюдаемые слагаемые, подобные K' и K'' в уравнении (7.8), мы приходим к следующей формуле для F_d:

$$F_d=F_c+F_l+F_{cl}, \tag{7.69}$$

где F_c связано с искажением поля C-директора при фиксированных слоях, тогда как F_l описывает искажение слоев. Наконец, F_{cl} содержит некоторые перекрестные слагаемые, связывающие оба эффекта. Более подробно имеем

$$F_c=\frac{1}{2}B_1\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial x}\right)^2+\frac{1}{2}B_2\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial y}\right)^2+\frac{1}{2}B_3\left(\frac{\partial\Omega_z}{\partial z}\right)^2+B_{13}\frac{\partial\Omega_z}{\partial x}\frac{\partial\Omega_z}{\partial z}, \tag{7.70}$$

$$F_l=\frac{1}{2}A\left(\frac{\partial\Omega_x}{\partial x}\right)^2+\frac{1}{2}A_{12}\left(\frac{\partial\Omega_y}{\partial x}\right)^2+\frac{1}{2}A_{21}\left(\frac{\partial\Omega_x}{\partial y}\right)^2+\frac{1}{2}\overline{B}\gamma^2, \tag{7.71}$$

$$F_{cl}=C_1\frac{\partial\Omega_x}{\partial x}\frac{\partial\Omega_z}{\partial x}+C_2\frac{\partial\Omega_x}{\partial y}\frac{\partial\Omega_z}{\partial y}. \tag{7.72}$$

Первое уравнение (для F_c) было введено Заупе [51], а второе и третье были проанализированы в работе [50] [1]). В уравнении (7.71) мы обнаруживаем два типа слагаемых, связанных с чистыми деформациями слоев:

1. Слагаемые A, A_{12}, A_{21}, которые описывают искривление слоев и являются аналогами (в системе с моноклинной симметрией) члена, появляющегося в смектике A [см. (7.8)]. Читатель должен вспомнить, что это слагаемое, соответствующее поперечному изгибу, имело вид

$$\frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial^2u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2u}{\partial y^2}\right)^2=\frac{1}{2}K_1\left(\frac{\partial\Omega_x}{\partial y}-\frac{\partial\Omega_y}{\partial x}\right)^2.$$

[1]) В этой работе обсуждение сознательно ограничивалось случаем постоянного расстояния между слоями ($\gamma=0$). В нашем обсуждении разрешены конечные γ. При этом в уравнение (7.71) добавляется слагаемое $^1/_2\,\overline{B}\gamma^2$.

2. Слагаемое $\overline{B}$, связанное с возможным изменением расстояния между слоями. Как и в смектике А, можно показать, что для большей части практических случаев эти изменения фактически остаются малыми.

Наконец, слагаемое F_{cl} в уравнении (7.72) описывает некоторые довольно тонкие эффекты, соответствующие взаимодействию деформации, вызываемой искажением поля C-директора, с искривлением смектических плоскостей.

Что касается размерности и порядков величины, нужно заметить, что коэффициенты Заупе (B_1, B_2, B_3, B_{13}), коэффициенты A (A, A_{12}, A_{21}) и коэффициенты C (C_1, C_2) имеют размерность энергии на единицу длины (дина). По величине они, вероятно, сравнимы с константами упругости Франка в гомологичной нематической фазе, т. е. порядка 10^{-6} дин. С другой стороны, $\overline{B}$ имеет размерность энергии на единицу объема, как в смектике А.

В настоящее время обо всех этих упругих постоянных известно очень мало. Однако в будущем их смогут измерить в экспериментах различного типа.

7.2.3.1. Переходы Фредерикса в магнитном поле [52]

Будем рассматривать монодоменный смектик С, молекулы которого сильно сцеплены с двумя стеклянными пластинами. К нему приложено магнитное поле **H**, перпендикулярное молекулярной оси **n**. Обозначим нормаль к слоям через z, а невозмущенное направние C-директора через x. Направление стеклянных пластин по отношению к этой системе отсчета будет зависеть от обработки поверхности. Теоретически можно различать два типа поведения в зависимости от ориентации **H**:

1. Если **H** лежит в плоскости симметрии (xz) неискаженного образца и $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$, *не* следует ожидать перехода типа Фредерикса [1]), за исключением одного частного случая, а именно: если слои перпендикулярны стеклянным пластинам, возможен «фиктивный» переход, определенный в разд. 7.2.

2. Если **H** перпендикулярно плоскости симметрии (вдоль y), то при некотором поле H_c, обратно пропорциональном толщине образца, должен возникнуть обычный переход Фредерикса. Значение H_c дает информацию о коэффициентах Заупе, определенных уравнением (7.70).

---

[1]) Нужно подчеркнуть, что мы обсуждаем только переходы второго рода. Может оказаться, что возникают переходы другого типа, с разрывными скачками ориентации в слоях, приводящие в конечном состоянии к сложным текстурам, см. [35].

7.2.3.2. *Неустойчивость Карра — Хельфриха в электрическом поле*

Здесь в зависимости от деталей расположения можно ожидать эффекты, аналогичные происходящим в нематике (см. гл. 5) или в смектике А. До сих пор подробного предсказания возможного вида перекрестных слагаемых не существует. О предварительных экспериментах упоминалось в работе [53].

7.2.3.3. *Рассеяние света смектиками* С

Как обычно, интенсивность I рассеянного света непосредственно связана с упругими постоянными. В зависимости от направления волнового вектора рассеяния **q** могут иметь место два различных случая:

1. Если волновой вектор **q** *наклонный*, то флуктуации в слое слабые (Ω_x и Ω_y пренебрежимо малы), но флуктуации C-директора по-прежнему дают сильное рассеяние [1]. Из угловой зависимости интенсивности I (**q**) можно определить соотношения между различными коэффициентами Заупе [51].
2. Если $q_z = 0$, то флуктуации C-директора становятся сильно связанными с определенной волнообразной модой и интенсивность I определяется всеми упругими постоянными.

В настоящее время по интенсивностям I нет данных, но было выполнено исследование частотной зависимости интенсивности рассеянного света (для малых сдвигов частоты), рэлеевского рассеяния и для наклонных векторов **q** [12]. В этой ситуации обнаруживается чисто диссипативная мода, очень похожая на соответствующую моду в нематиках и связанная с флуктуациями C-директора. Подробная гидродинамическая теория, описывающая все эти результаты, изложена в работе [38]. Однако число неизвестных коэффициентов трения, входящих в теорию, настолько велико, что данная ситуация обескураживает!

В целом мы видим, что наши сведения о экспериментальных свойствах смектиков С пока сильно ограничены. В основном это происходит из-за трудности приготовления качественных монодоменных образцов разумных размеров. Однако при подходящем выборе поверхностной обработки стеклянных пластин можно довольно быстро улучшить это положение.

Задача. К смектику С добавлено хиральное растворенное вещество. Как изменится при этом упругая энергия F_d?

Решение. Мы уже выбрали локальную систему координат x, y, z, связанную со смектиком, причем ось x направлена вдоль C-директора. Симметрия смектика при растворении хирального вещества понижается: мы теряем центр

---

[1]) Смектики С мутны, как нематики.

симметрии. Единственная нетривиальная операция симметрии, которая остается,— это вращение на угол π вокруг оси y. Обозначим эту операцию через $\hat{R}$.

В нехиральном смектике С появление любых слагаемых, линейных по градиенту $\nabla\Omega$, в свободной энергии запрещено, поскольку они несовместимы с симметрией по отношению к инверсии. Теперь некоторые из этих слагаемых становятся допустимыми. Они являются аналогами слагаемого $\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\,\mathbf{n}$ в энергии Франка в холестериках (гл. 6). Чтобы перечислить их точно, учтем сначала влияние вращения $\hat{R}$ на Ω и на ∇:

$$\hat{R}\Omega_x = -\Omega_x, \qquad \hat{R}\Omega_y = \Omega_y, \qquad \hat{R}\Omega_z = -\Omega_z,$$
$$\hat{R}\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}, \qquad \hat{R}\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}, \qquad \hat{R}\frac{\partial}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z}.$$

Мы видим, что останутся слагаемые вида

$$\frac{\partial}{\partial y}\Omega_y, \quad \frac{\partial}{\partial z}\Omega_z, \quad \frac{\partial}{\partial x}\Omega_x, \quad \frac{\partial}{\partial z}\Omega_x, \quad \frac{\partial}{\partial x}\Omega_z.$$

Мы должны всегда помнить об ограничении

$$\frac{\partial}{\partial x}\Omega_x + \frac{\partial}{\partial y}\Omega_y = 0.$$

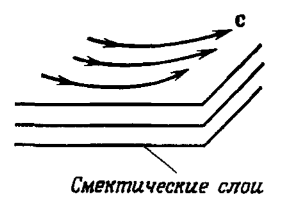
Наконец, результат можно упростить, считая слои по сути дела несжимаемыми ($\partial u/\partial z \longrightarrow 0$). Это дает

$$\frac{\partial}{\partial z}\Omega_x = \frac{\partial^2}{\partial z\,\partial x}u = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) = 0.$$

Тогда слагаемые первого порядка в упругой энергии сводятся к

$$F_1 = D_1\frac{\partial}{\partial x}\Omega_z + D_2\frac{\partial}{\partial x}\Omega_x + D\frac{\partial\Omega_z}{\partial z}.$$

Слагаемые второго порядка [порядка $(\nabla\Omega)^2$] для малых концентраций растворенного вещества по существу остаются неизменными.



Фиг. 7.13. Один из типов искажений в хиральном смектике С.

С-директор стремится изогнуться. Однако, чтобы получить при таком изгибе выигрыш объемной энергии, нужен продольный изгиб постоянного знака и конечной величины, чего нельзя достичь без сингулярностей.

Рассмотрим сначала слагаемое D_1. Кажется, что оно стремится сообщить *С*-директору деформацию продольного изгиба, не деформируя слои, как показано на фиг. 7.13. Но фактически для большинства практических случаев D_1 не дает наблюдаемого эффекта. Чтобы понять это, распространим наши обозначения на случай конечного вращения Ω_z. Мы уже обозначили через x, y, z локальную систему координат, связанную со смектиком. Введем лаборатор-

ную систему координат ξ, η, z. Эти две системы координат связаны вращением Ω_z, вокруг оси z. Тогда для конечных Ω_z можно записать слагаемое D_1 в виде

$$\frac{\partial}{\partial x}\Omega_z = \cos\Omega_z \frac{\partial\Omega_z}{\partial\xi} + \sin\Omega_z \frac{\partial\Omega_z}{\partial\eta} = -\frac{\partial}{\partial\eta}(\cos\Omega_z) + \frac{\partial}{\partial\xi}(\sin\Omega_z) = (\mathrm{rot}\,\mathbf{c})_z.$$

Если $\mathbf{c}$ непрерывно (нет сингулярных линий), то объемный интеграл от rot $\mathbf{c}$ можно преобразовать в поверхностный интеграл. Таким образом, слагаемое D_1 не дает вклада в объемную энергию. Если молекулы сильно сцеплены с ограничивающими поверхностями (невырожденный случай), то поверхностное слагаемое D_1 окажется ненаблюдаемым. Единственный возможный эффект от D_1 состоял бы в таком случае в создании конечной плотности хиральных дефектов. До сих пор эти дефекты не были найдены. Чтобы обсуждать их устойчивость, нужно знать энергию их сердцевины, т. е. выйти за рамки континуальной теории.

Силы, обусловленные слагаемым D_2 в свободной энергии первого порядка F_1, стремятся свернуть плоский слой в закрученную ленту. Такой тип кручения полностью допустим для отдельного слоя. В системе со многими слоями он допустим локально, но не совместим с правилом постоянства расстояния между слоями в макроскопическом образце. Таким образом, в отсутствие каких-либо дефектов он также будет ненаблюдаемым. (Эта черта напоминает фиктивные переходы, обсуждавшиеся ранее для смектиков A). С другой стороны, слагаемое D_2 может стать значительным, если разрешены дислокации смектических слоев. Требуемое кручение можно осуществить с помощью небольшого числа винтовых дислокаций одинаковой хиральности.

На практике единственное слагаемое, приводящее к сильным и наблюдаемым эффектам,— это слагаемое D. Оно связано с простым кручением C-директора:

$$q = \frac{\partial\Omega_z}{\partial z}.$$

Слагаемые в свободной энергии, содержащие q, будут

$$Dq + \frac{1}{2}B_3 q^2,$$

и оптимальное кручение q_0 соответствует минимуму этого выражения:

$$q = -\frac{D}{B_3}.$$

Это приводит к спиральным структурам с периодом $2\pi/q$.

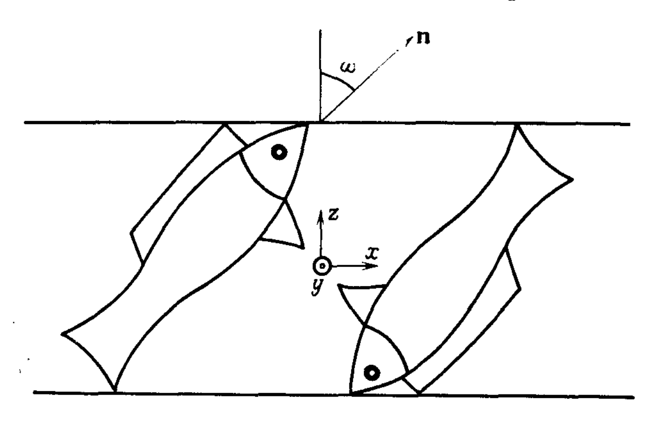
7.2.3.4. Хиральные смектики C

Если хиральное вещество образует смектическую фазу C или если в фазе C растворяется хиральная добавка, появляются два новых свойства.

1. *Кручение.* В этом случае директор $\mathbf{c}$ вращается подобно директору $\mathbf{n}$ в холестериках. Поскольку вектор $\mathbf{c}$ неизменно перпендикулярен оси слоя z, ось спирали должна быть параллельна z. Это обстоятельство обсуждалось несколько более подробно в предыдущей задаче. Волновое число q спирали лежит в оптическом диапазоне, что наблюдалось различными группами иссле-

дователей [10, 11]. Структура показана на фиг. 1.10. Отметим следующие особенности. Период спирали равен $2\pi/q$ (а не π/q), так как **c** и **—c** неэквивалентны. Период спирали много больше расстояния между слоями, и две эти длины не обязательно соизмеримы. Оптические свойства исследовались группой в Монпелье [54, 55].

2. *Сегнетоэлектричество*[1]). Мейер отметил, что локальная симметрия хиральных смектиков приводит к некоторой параллельности электрических дипольных моментов в пределах одного слоя



Фиг. 7.14.

[56][2]). Это поясняется на фиг. 7.14, где условно молекулам придана форма рыб. Каждая рыба стремится расположиться под определенным углом к слою, причем так, чтобы ее спина была ближе к границе слоя. При данном **c**-директоре это дает две предпочтительные ориентации для рыбы. Если, у каждой рыбы электрический диполь торчит из правого глаза, то диполи для двух ориентаций не компенсируются, а складываются.

Формально это можно изложить так: векторная величина, такая, как поляризация **P** рассматриваемого слоя, должна быть неизменной при всех преобразованиях симметрии, оставляющих слой неизменным. В нехиральных смектиках C эти преобразования включают:

1) плоскость симметрии [(xz) на фиг. 7.14];

2) ось второго порядка y.

Если вектор **P** — инвариант, он должен лежать в плоскости симметрии, а также быть параллельным оси y. Тогда $\mathbf{P} = 0$.

---

[1]) Сегнетоэлектричество в жидких кристаллах с позиций динамики решетки рассмотрено в монографии Блинца и Жекша [121*].— *Прим. ред.*

[2]) Сегнетоэлектрические структуры, возможные с точки зрения симметрии, см.: *Инденбом В. Л. и др.*, Кристаллогр., **21**, 1093 (1976). —*Прим. ред.*

С другой стороны, в хиральных смектиках С нет плоскости симметрии, а остается только ось второго порядка, так что может существовать поляризация **P**, параллельная направлению y. Таким образом, эта симметрия приводит к постоянному моменту в плоскости слоя, перпендикулярному директору **c**.

Воодушевленные этой замечательной идеей Мейера, химики в Орсе синтезировали ряд сегнетоэлектрических смектиков С. Типичный пример — это *п*-децилоксибензилиден-*п'*-амино-2-метилбутилциннамат [54, 55]:

$$C_{10}H_{21}O-\langle\emptyset\rangle-CH{=}N-\langle\emptyset\rangle-CH{=}CH-CO-O-R^*$$

где

$$-R^* = \overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$$

(Асимметричный углерод обозначен значком С*.) Большая часть экспериментов, описанных ниже, была выполнена с этим веществом. Эксперименты показали, что действительно имеется постоянный момент **P**, но он довольно мал (порядка 10^{-2} дебая на молекулу). Это не случайно. Различные эксперименты показывают, что у большинства смектиков С молекулы совершают полное вращение вокруг длинной оси, подобно молекулам нематика. Итак, две преимущественные ориентации (фиг. 7.14) слабо отличаются, и среднее значение дипольного момента уменьшается [1]).

3. *Кручение и сегнетоэлектричество.* Мы видели, что каждый слой сегнетоэлектрический, с поляризацией, параллельной слоям и перпендикулярной *С*-директору. Обычно *С*-директор вращается в пространстве, и, таким образом, поляризация поворачивается от слоя к слою. Чтобы получить отличную от нуля среднюю поляризацию, нужно устранить кручение слоев. Этого можно достичь с помощью электрических или магнитных полей [56] или с помощью определенных течений с градиентом скорости [2]). Особенно интересно поведение спирали в статическом электрическом поле **E**, параллельном плоскостям смектика [3]). Шаг спирали увеличи-

---

[1]) Непосредственное измерение спонтанной поляризации см.: *Островский Б. И. и др.*, Письма в ЖЭТФ, 25, 80 (1977). —*Прим. ред.*

[2]) Идея принадлежит Леже. [Используя эту идею, Перанский, Гион и Келлер [122*] индуцировали спонтанно поляризованное состояние механическим сдвигом.— *Прим. ред.*]

[3]) При приложении статического электрического поля наблюдался пироэлектрический эффект [123*].—*Прим. ред.*

вается и обращается в бесконечность при критическом поле E_c:

$$E_cP = \frac{1}{2} B_3q^2,$$

где $2\pi/q$ — первоначальный шаг спирали. Поле E_c значительно меньше соответствующего поля в холестериках, которое определяется электрическим аналогом формулы (6.51). Взаимодействие с постоянными диполями гораздо эффективнее взаимодействия с индуцированными диполями. Это видно также непосредственно из эксперимента при замене статических полей переменными. При достаточно высокой частоте (порядка килогерц) диполи не успевают поворачиваться; единственной причиной, устраняющей кручение, остаются наведенные диполи, а критическое поле, как правило, возрастает примерно в 20 раз.

Читатель может возразить против названия «сегнетоэлектрический смектик С» по следующим причинам: а) каждый слой скорее пироэлектрический, а не сегнетоэлектрический [1]; б) более серьезно то, что, как мы помним, в нулевом поле структура обычно винтовая, и пространственное среднее P по многим слоям исчезает, что отличается от традиционного определения сегнетоэлектричества. Однако эти возражения в основном формальны. В частности, в смесях право- и левовинтовых веществ, не являющихся зеркальным отражением друг друга, должна существовать возможность найти температуру, при которой кручение исчезает, а **P** остается отличным от нуля. При этой конкретной температуре систему можно приготовить в виде одного сегнетоэлектрического домена. Наиболее интересное различие между этой ситуацией и твердым сегнетоэлектриком — это различие разрешенных ориентаций **P**. В твердом теле эти ориентации образуют дискретное множество «осей легкой поляризации» [2]. Но в смектике С существует «плоскость легкой поляризации» с бесконечным вырождением. Поэтому здесь не возникают доменные стенки [3].

---

[1]) Пироэлектричество соответствует ненулевому дипольному моменту, обусловленному симметрией и существующему при любой температуре. Строго говоря, хиральную фазу С, переходящую при нагревании в фазу А, можно назвать сегнетоэлектрической, а хиральную фазу С, переходящую в холестерик, — пироэлектрической. (Это не совсем точно. Хиральная фаза С и холестерик будут пироэлектриками, только если в макроскопическом образце их дипольные моменты не будут компенсированы.— *Прим. ред.*)

[2]) Имеются в виду разрешенные симметрией направления спонтанной поляризации.— *Прим. ред.*

[3]) Для обсуждения процессов поляризации и текстур в системах с непрерывным вырождением см. [101].

7.3. Фазовые переходы и предкритические явления

В этом разделе мы коснемся, в частности, возможных переходов между смектиками A, C и нематической фазой N [1]). Экспериментально многие из этих переходов оказываются фазовыми переходами первого рода [57]. Однако, с точки зрения правил Ландау [15], все они *могут* быть переходами второго рода. Эти переходы второго рода, хотя и встречаются реже, представляют большой интерес, поскольку всегда сопровождаются предпереходными аномалиями.

С точки зрения статистической механики смектические фазы дают нам целый класс критических явлений, куда могут быть перенесены (и заново проверены) идеи, развитые для более простых систем (ферромагнетиков, сверхтекучих жидкостей и т. д.).

С точки зрения приложений возникновение в нематической фазе квазисмектических особенностей может привести к резким изменениям некоторых важных констант (упругих постоянных, транспортных свойств и т. д.). Например, как показал недавно Ронделес [58], отношение параллельной и перпендикулярной электропроводностей $\sigma_{\|}/\sigma_{\perp}$, которое обычно в нематиках больше единицы, в окрестности смектического перехода может стать значительно меньше единицы, поскольку носителям заряда трудно пересекать слои. Электрогидродинамические эффекты, на которых основано устройство многих дисплеев, критически зависят от величины $\sigma_{\|}/\sigma_{\perp} - 1$. Поэтому становятся интересными вещества с положительной диэлектрической анизотропией, которые не могли быть эффективно использованы, если $\sigma_{\|}/\sigma_{\perp} > 1$.

7.3.1. Переход C ⇄ A

Переход из смектика C с наклоненными молекулами в одноосный смектик A изучался для ряда типичных веществ, таких, как ТББА [9]. Это соединение, оказывается, испытывает непрерывный или почти непрерывный переход того типа, которым мы интересуемся.

Для данной системы слоев, чтобы описать упорядоченное состояние C, нужно конкретизировать величину ω угла наклона, а также азимутальное направление наклона, описываемое углом ϕ. Таким образом, мы можем характеризовать возникновение порядка двумя действительными параметрами ω и ϕ, или, что эквивалентно, комплексным числом

$$\psi = \omega e^{i\phi}. \tag{7.73}$$

---

[1]) В последнее время начал изучаться фазовый переход из смектической в холестерическую фазу как теоретически [123*], так и экспериментально [124*, 125*].— *Прим. ред.*

Это приводит к замечательной аналогии со сверхтекучим гелием [59]. В гелии происходит явление, известное как бозе-конденсация [60, 61]. Макроскопическое число атомов гелия занимает *одно* квантовое состояние, описываемое волновой функцией $\psi(\mathbf{r})$. Функция представляет собой параметр порядка и является комплексной.

В обеих системах общее изменение фазы ϕ не меняет свободной энергии F. В гелии это свойство называется калибровочной инвариантностью. В смектиках С это просто означает, что два слоя с одинаковым углом наклона ω эквивалентны. Таким образом, вид F как функции ψ в обоих случаях по сути дела идентичен. Эта «гелиевая аналогия» обсуждается в [59] [1]) и приводит к следующим предсказаниям:

1. Переход С $\rightleftarrows$ А *может* быть непрерывным. Если он является таковым (что мы будем предполагать ниже), то удельная теплоемкость будет обладать логарифмической особенностью в точке перехода T_{CA}.

2. Ниже T_{CA} угол наклона будет меняться в соответствии с законом

$$\omega = \text{const}\,|\Delta T|^{\beta}, \tag{7.74}$$

где $\Delta T = T - T_{CA}$ и $\beta \approx 0{,}35$. В ТББА последнее экспериментальное значение β равно $0{,}40 \pm 0{,}05$ [62].

3. Выше T_{CA}, если приложить магнитное поле H, наклоненное по отношению к оптической оси (Oz) смектической фазы, т. е. в плоскости (xy), можно ожидать возникновения наклона

$$\omega = C\frac{\chi_a H_x H_z}{k_B T_{CA}}\left(\frac{T_{CA}}{\Delta T}\right)^{\gamma}, \tag{7.75}$$

где C — численная постоянная порядка единицы, χ_a — диамагнитная анизотропия в расчете на одну молекулу, а критический индекс γ должен быть близок к 1,30. Наклон, предсказанный уравнением (7.75), мал, поскольку диамагнитная энергия $\chi_a H^2$ очень мала по сравнению с $k_B T_{CA}$, но он может быть измерен с помощью соответствующих оптических методов по крайней мере вблизи T_{CA}.

Аналогичные эксперименты можно провести в электрическом поле E. Но, как объяснялось в гл. 2, электрические эффекты гораздо сложнее своих магнитных аналогов.

4. Снова исходя из смектической фазы А и понижая температуру T до T_{CA}, мы можем ожидать возникновения сильного рассеяния света (с деполяризацией) из-за флуктуации угла наклона. В обычной ситуации, когда длина волны света гораздо больше размера флуктуирующей области ξ, интенсивность рассеяния I

---

[1]) Вид слагаемых, содержащих градиенты в свободной энергии, в этой работе упрощен, но обсуждение от этого не меняется.

должна иметь вид

$$I = I_0 + I_1 \left(\frac{T_{AC}}{\Delta T}\right)^{\gamma}, \qquad (7.76)$$

где I_0 — интенсивность нормального рассеяния смектической фазой А, которая мала, за исключением очень специальных случаев, как разъяснялось в разд. 7.2, а I_1 имеет сравнимую с I_0 величину. Таким образом, в принципе уравнение (7.76) дает другой способ измерения γ.

Определение β и γ интересно, в частности, потому, что эти индексы невозможно измерить в гелии. Амплитуда волновой функции ψ не является непосредственно наблюдаемой.

Мы не должны закончить это обсуждение критических индексов, не сделав серьезного замечания о необходимой осторожности. Аналогия между величиной $\omega e^{i\phi}$ и комплексным параметром сверхтекучей жидкости правильна. Однако нам известно два типа сверхтекучих жидкостей с весьма различным поведением. Первый тип соответствует гелию-4, где критические индексы принимают вышеупомянутые нетривиальные значения. В гелии длина когерентности вдали от T_c, обычно называемая ξ_0, сравнима с расстоянием между частицами a. Второй тип сверхтекучих жидкостей найден среди сверхпроводящих металлов, где $a/\xi_0 \ll 1$. В этом случае аномальная критическая область ограничена ненаблюдаемо малым температурным интервалом вблизи T_c, и во всех практических исследованиях находится именно индекс, соответствующий самосогласованному полю (например, $\beta = {}^1/_2$).

Мы должны допустить существование «малого параметра» a/ξ_0, чтобы объяснить кажущееся поведение типа «самосогласованного поля» в переходе нематик — изотропная жидкость, рассмотренном в гл. 2. Имеется ли аналогичный малый параметр, возможно связанный с отношением диаметра к длине молекул, которые составляют образец, для перехода С → А? Мы пока не знаем полного ответа на этот вопрос, но недавнее измерение β показывает, что мы скорее имеем дело с переходом «гелиевого» типа.

Кроме статических критических эффектов, можно думать также о различных *динамических* экспериментах, в которых проявляются замедленные движения, похожие на движения, описанные в конце гл. 5.

Суммируя, можно сказать, что переход С $\rightleftarrows$ А представляет собой многообещающую область исследования. Здесь можно найти ряд поразительных аналогий между T_{CA} и λ-точкой гелия [1]). Некоторые критические свойства легче измерить в гелии, например теплоемкость, поскольку высокая теплопроводность допускает

---

[1]) См. [126*].— *Прим. ред.*

очень точное определение температуры, но другие свойства гораздо более доступны измерению в смектиках С, например индексы γ и β. Кроме того, несмотря на аналогию, имеются некоторые интересные различия, особенно в динамическом поведении. Ниже T_c фазовые флуктуации в гелии связаны со вторым звуком, тогда как в смектике С они, как ожидается, должны иметь чисто диссипативное поведение [63], очень похожее на то, что мы имели в нематиках.

Недавно было обнаружено, что переход С $\rightleftarrows$ А можно сместить наложением одноосного напряжения (сжатия), перпендикулярного слоям [64]. Если, исходя из монодоменной фазы А, сжать слои, то молекулы начнут наклоняться, уменьшая расстояние между слоями, если напряжение σ превосходит некоторое критическое значение $\sigma_c(T)$. Если T ненамного превышает температуру перехода в отсутствие напряжения T_{CA}, то критическое значение σ_c невелико, и эффект можно наблюдать, сжимая образец с помощью пьезоэлектрической керамики. Заметим, что этот эффект наблюдается только в нестационарных экспериментах, поскольку по истечении достаточно большого времени количество слоев в смектике всегда подбирается с помощью движения дислокаций так, чтобы устранить любое одностороннее сжатие σ.

7.3.2. Переход А $\rightleftarrows$ N

Переход между смектиком А и нематиком N обычно происходит с разрывом непрерывности, с конечной скрытой теплотой и т. д. Однако это не обусловлено симметрией явления. Как впервые показал Мак-Миллан [65] [1], с помощью специальной модели при соответствующем значении констант взаимодействия можно получить переход второго рода. Используя несколько более общую формулировку, можно изложить основные идеи следующим образом.

В нематической фазе упорядочение молекул относительно оптической оси z описывается обычным параметром

$$S_0(T) = \left\langle \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\right\rangle. \tag{7.77}$$

Равновесное значение $S_0(T)$ довольно точно дается расчетами в приближении самосогласованного поля Майера — Заупе (см. гл. 2). В смектической фазе мы имеем волну плотности

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho(z) = \rho_0[1 + 2^{-1/2}|\psi|\cos(q_S z - \phi)], \tag{7.78}$$

[1]) Более точные решения для модели Мак-Миллана недавно получил Марцелья, частное сообщение (*Marčelja S.*).

где ρ_0 — средняя плотность, $|\psi|$ описывает величину смектического упорядочения (множитель $2^{-1/2}$ выбран для удобства), $q_S = 2\pi/d$ — волновой вектор волны плотности, d — расстояние между слоями, ϕ — произвольная фаза [1]).

Если параметр нематического порядка поддерживается фиксированным $[S = S_0(T)]$, свободную энергию (на 1 см³) F можно разложить по степеням ψ следующим образом:

$$F_S = \alpha_0 |\psi|^2 + \beta_0 |\psi|^4 + \ldots . \tag{7.79}$$

В уравнение (7.79) могут входить только четные степени $|\psi|$. При некоторой температуре T^*_{AN} коэффициент α_0 исчезает. Выше этой температуры он положителен. Коэффициент β_0 всегда положителен. Уже при этих предположениях мы можем получить фазовый переход второго рода при $T = T^*_{AN}$.

Однако между $|\psi|$ и S имеется некоторое взаимодействие. Если S, являющееся мерой упорядочения, увеличивается, растет и среднее притяжение между соседними молекулами в смектическом слое. Из-за этого взаимодействия оптимальное значение S не обязано совпадать с $S_0(T)$. Мы положим

$$\delta S = S - S_0(T). \tag{7.80}$$

Член взаимодействия в нижнем порядке по ψ и S должен иметь вид

$$F_I = -C |\psi|^2 \delta S. \tag{7.81}$$

где C — положительная постоянная. Наконец, мы должны включить в F свободную энергию нематика F_N, которая минимальна для $\delta S = 0$:

$$F_N = F_N(S_0) + \frac{1}{2\chi} \delta S^2. \tag{7.82}$$

Здесь $\chi(T)$ — функция отклика, которая велика, хотя и конечна, вблизи точки перехода нематик — изотропная жидкость, но которая мала для $T < T_{NI}$, поскольку при этом S_0 почти насыщено и не может сильно флуктуировать.

Полную свободную энергию F, полученную сложением F_S, F_I и F_N, следует затем минимизировать по δS, что дает

$$\delta S = \chi C \psi^2, \tag{7.83}$$

$$F = F(S_0) + \alpha_0 \psi^2 + \beta \psi^4, \tag{7.84}$$

$$\beta = \beta_0 - \frac{1}{2} C^2 \chi. \tag{7.85}$$

Порядок перехода критически зависит от знака β (для $T \sim T^*_{AN}$):

---

[1]) Параметр порядка — снова комплексное число $|\psi| e^{i\phi}$. Мы находим здесь вторую аналогию со сверхтекучими жидкостями, которую независимо отмечали Мак-Миллан [71—73] и автор [81].

1. Если $T^*_{\rm AN} \sim T_{\rm NI}$, то восприимчивость $\psi (T^*_{\rm AN})$ велика и β отрицательно. Тогда, чтобы обеспечить устойчивость, нужно добавить к уравнению (7.79) слагаемое, содержащее ψ^6, и из получающегося графика $F(\psi)$ видно, что для $T = T^*_{\rm AN}$ минимум F уже соответствует ненулевому $|\psi|$. Переход происходит при более высокой температуре $T_c > T^*_{AN}$ и будет переходом первого рода.

2. Если $T^*_{\rm AN}$ значительно меньше, чем $T_{\rm NI}$, то функция отклика $\chi (T^*_{\rm AN})$ мала и $\beta \sim \beta_0 > 0$. Тогда из графика $F(\psi)$ легко можно увидеть, что переход будет фазовом переходом второго рода и точка перехода есть $T^*_{\rm AN}$.

Изменения перехода со второго на первый род вызваны, таким образом, взаимодействием параметра порядка ψ и внешней переменной S. Это точный аналог так называемого эффекта Родбелла—Бина [66] в магнетизме. В магнитном случае параметр порядка — это намагниченность M, а внешняя переменная — это плотность или постоянная решетки a. Взаимодействие обусловлено зависимостью обменного взаимодействия от a. Если магнитный кристалл обладает большой сжимаемостью (большим χ), переход становится фазовым переходом первого рода.

Как можно на практике установить, что переход второго рода? Проведенное выше обсуждение показывает, что он возникает, когда χ мало, т. е. когда $T^*_{\rm AN}$ значительно меньше $T_{\rm NI}$. Мы можем воздействовать на эти температуры изменением длины l алифатических цепей, прикрепленных к концам рассматриваемой молекулы. Обычно увеличение l уменьшает $T_{\rm NI}$, но сильно не меняет пределы смектической области. Таким образом, наиболее благоприятная ситуация соответствует малым l. Одна серия гомологичных соединений с переменным l исследовалась Доаном и др. [67], измерявшими S с помощью ЯМР. Они нашли, что для соединений с наиболее короткими l имеет место переход второго рода. Это подтверждается измерениями скрытой теплоты перехода [68].

Проведенное выше обсуждение подчеркивало связь между смектическим параметром порядка ψ и *величиной* нематического упорядочения S. Но могут оказаться важными также и другие связи, изменяющие порядок перехода. Типичным примером является взаимодействие между ψ и *направлением* упорядочения, определяемым директором $\mathbf{n}$ [69]. Как было показано в гл. 3, в нематической фазе флуктуации $\mathbf{n}$ велики, и в результате жидкость является мутной. В смектической фазе А $\mathbf{n}$ становится нормальным к слоям и фаза А прозрачна. Это изменяет относительную энтропию двух фаз и приводит к переходу первого рода. Детали этого процесса и величина результирующего разрыва непрерывности пока не ясны.

С чисто эмпирической точки зрения можно синтезировать несколько веществ, у которых фазовые переходы будут близки к переходам второго рода. Наиболее классическим примером является цианобензилиденоктилоксианилин (ЦБООА) [70—73]:

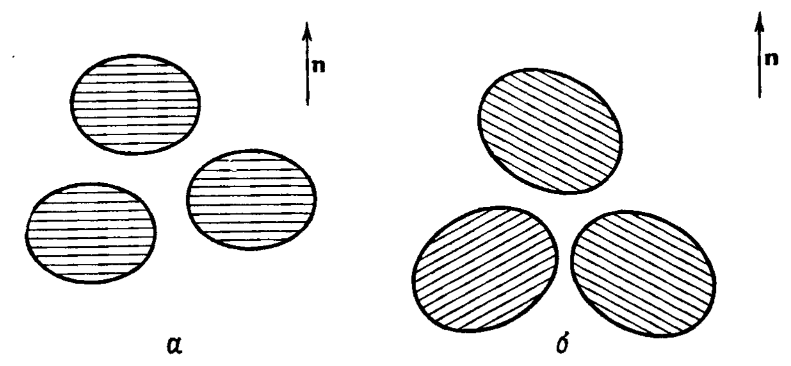
$$CN—\langle O \rangle—CH=N—\langle \varnothing \rangle—O—C_8H_{17}$$

Денситометрические [74] и термические [75] измерения ЦБООА позволяют предположить, что здесь имеет место очень слабый переход первого рода, тогда как последние эксперименты по рассеянию света [76] с более хорошим температурным разрешением ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ K) говорят о наличии перехода второго рода. В решении этого вопроса важную роль может играть влияние примесей. В частности, для температур $T - T_{AN} \gg 10^{-2}$ K кажется правильным считать переход A $\leftrightarrow$ N в ЦБООА непрерывным[1]).

Перечислим теперь некоторые замечательные предпереходные эффекты, которые имеют место выше температуры перехода T_{AN}.

7.3.2.1. *Циботаксические кластеры*

В нематической фазе, непосредственно выше точки перехода T_{AN}, мы ожидаем появления малых доменов с локальной смекти-



Фиг. 7.15. Циботаксические группы выше перехода смектик — нематик. *а* — смектик A — нематик; *б* — смектик C — нематик.

ческой структурой (фиг. 7.15). Это обнаружил де Ври [77—79], который назвал эти домены циботаксическими кластерами. С точки зрения рассеяния рентгеновских лучей в обратном простран-

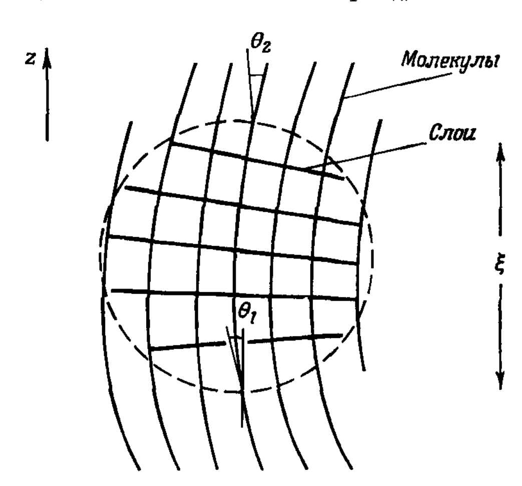
[1]) Исследование рассеяния света в ЦБООА в магнитном поле показало, что здесь имеет место фазовый переход второго рода. При этом коэффициент вязкости изменяется вблизи перехода с критическим показателем 0,54, что согласуется с теорией самосогласованного поля [127*].— *Прим. ред.*

стве имеются два пика интенсивности, сконцентрированные вблизи точек $\mathbf{q} = \pm q_S \mathbf{n}$. Ширина этих пиков дает некоторую информацию о размере кластеров ξ. Было проведено исследование интенсивности рассеяния рентгеновских лучей как выше, так и ниже T_{AN} для производных холестерина [71] и, позднее, для простейших смектиков [72, 73]. В результате были получены *две* длины $\xi_{\parallel}$ и $\xi_{\perp}$, дающие размеры кластеров соответственно вдоль и перпендикулярно $\mathbf{n}$. Эти данные заставляют предполагать, что $\xi_{\parallel}$ и $\xi_{\perp}$ не имеют одинаковой температурной зависимости ниже T_{AN}. Ситуация еще более усложняется в присутствии больших флуктуаций директора $\mathbf{n}$ в нематической фазе.

7.3.2.2. Аномалии упругих постоянных

В смектической фазе А, как мы видели, становятся запрещенными деформации кручения и продольного изгиба. Отсюда следует, что непосредственно выше T_{AN} константы Франка K_2 и K_3 становятся большими. Эффект этого типа впервые был найден Фрейбургской группой [80] для K_3. Однако исследовавшиеся системы были смектиками С, а не смектиками А, что усложняет ситуацию. Со стороны теории расчеты аномалий описаны в работе [81]. Они предсказывают увеличение (δK_2, δK_3), пропорциональное размеру кластера ξ. Ход расчетов можно представить качественно следующим образом.

Рассмотрим, например, деформацию *продольного изгиба*, наложенную на циботаксический кластер (фиг. 7.16). Искажение



Фиг. 7.16. Влияние деформации продольного изгиба на циботаксическую группу непосредственно выше перехода A↔N: слои не могут остаться эквидистантными.

слоев будет порядка $\delta\theta$, где $\delta\theta$ — угол между оптическими осями на обоих концах кластера:

$$\delta\theta \sim \frac{\partial\theta}{\partial z}\xi. \tag{7.86}$$

Упругая энергия, обусловленная искажением слоев, равна (на 1 см^3)

$$\frac{1}{2}\bar{B}(\delta\theta)^2,$$

где $\bar{B}$ было определено уравнением (7.8) ниже T_c, но теперь используется для кластера выше T_c. Поправка к энергии продольного изгиба, таким образом, равна

$$\frac{1}{2}\bar{B}\xi^2\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{2}\delta K_3\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2. \tag{7.87}$$

Мы должны теперь оценить $\bar{B}$ для кластера, т. е. в области температур, где параметр порядка ψ, определенный уравнением (7.81), мал. Коэффициент $\bar{B}$ исчезает одновременно с ψ и должен быть четным по ψ. Естественно предположить, что $\bar{B} \sim |\psi|^2$. Полное вычисление показывает, что на самом деле в данной задаче мы должны положить

$$\bar{B} = \text{const}\cdot\langle\psi^*(0)\,\psi(R)\rangle_{R\sim\xi}. \tag{7.88}$$

С хорошим приближением корреляционная функция $\langle\psi\psi\rangle$ имеет вид функции Орнштейна — Цернике

$$\langle\psi^*(0)\,\psi(R)\rangle = \frac{\text{const}}{R}\exp(-R/\xi).$$

Тогда

$$\bar{B} \sim \langle\psi^*(0)\,\psi(\xi)\rangle \sim 1/\xi$$

и

$$\delta K_3 \simeq \bar{B}\xi^2 \simeq \xi. \tag{7.89}$$

Аналогичные соображения справедливы для константы кручения

$$K_2 = K_{20} + \delta K_2.$$

Предпереходные аномалии δK недавно были измерены различными группами как с помощью переходов Фредерикса, так и с помощью рассеяния света [82]. Результаты можно описать с помощью степенной функции $\delta K \sim (T - T_{AN})^{-x}$. Теория самосогласованного поля предсказывает, что $x = 1/2$, «гелиевая аналогия» дает $x \sim 2/3$. Экспериментальные результаты лежат между этими двумя пределами. В частности, Клади показала, что измеряемый пока-

затель x чрезвычайно чувствителен к присутствию химических примесей.

Гарвардская группа провела также сравнение величины длины когерентности ξ, извлеченной из δK_3, с прямыми рентгеновскими измерениями Мак-Миллана [71—73] для того же вещества и нашла, что они согласуются.

7.3.2.3. Предпереходные эффекты для шага спирали в холестерической фазе

Можно надеяться получить некоторую косвенную информацию о константе кручения K_2, изучая температурную зависимость шага в холестерической фазе [87]. Если t — кручение, то свободную энергию холестерика можно записать как

$$F_{\text{хол}} = \frac{1}{2} K_2 t^2 - Dt + F_{\text{нем}}$$

и равновесное кручение есть $t_{\text{равн}} = D/K_2$. Возникновение смектического ближнего порядка изменяет K_2 и D. Мы видели, что

$$\delta K_2 = K_2 - K_{20} \simeq \langle\psi^2\rangle \xi^2.$$

Была также найдена поправка к D, которая оказалась порядка

$$\delta D \sim D \langle\psi^2\rangle. \tag{7.90}$$

Влияние на D гораздо меньше, чем влияние на K_2, поскольку в критической области ξ велико. На практике δD часто будет пренебрежимо мало, и можно записать

$$t = t_0 \frac{K_{20}}{K_{20} + \delta K_2}, \tag{7.91}$$

где δK_2 обусловлено кластерами и является убывающей функцией температуры. Уравнение (7.91) приводит к кручению $t(T)$, возрастающему с T, в согласии с тем, что наблюдается для большинства холестериков. Таким образом, хорошо известный экспериментальный рост $t(T)$ у производных холестерина, может, просто отражает присутствие циботаксических групп. Это можно проверить, сравнивая результаты исследований ближнего порядка, выполненных рентгенографическим методом [71—73, 77—79] (что дает ξ и, следовательно, δK_2), с прямыми данными по $t(T)$.

Измерения t для холестерилнонаноата [88] вблизи перехода $A \leftrightarrow N^*$ указывают, что $t \sim (T - T_{AN})^{0,67}$ в согласии с гелиевой аналогией. Здесь снова показатель оказывается очень чувствительным к содержанию примесей [89], но точность можно увеличить, исследуя тщательно легированные системы [90, 91].

7.3.2.4. *Динамические эффекты*

Как мы видели в разд. 7.2, в смектической фазе А нужно ожидать существования *двух* акустических ветвей. Это снова указывает на подобие смектика А и сверхтекучей жидкости, такой, как гелий, где имеются первый и второй звуки. Приближаясь к T_{AN} и все время предполагая, что имеет место переход второго рода, можно ожидать, что скорость второго звука c_2 будет падать. Другое чрезвычайно интересное динамическое свойство — это коэффициент просачивания Хельфриха, описывающий протекание сквозь слои. Ясно, что просачивание увеличивается, когда ψ уменьшается.

С точки зрения эксперимента самый замечательный динамический эффект состоит в увеличении некоторых коэффициентов трения, таких, как параметр Лесли γ_1, определенный соотношением (5.32), при уменьшении T вплоть до T_{NA} в нематической фазе [92—95]. Критическое поведение этих величин исследовалось с помощью трех различных приближений: допущения о динамическом подобии (скейлинге) [96], расчета со взаимодействием мод [97] и непосредственного рассмотрения вращающегося образца. Последнее рассуждение, принадлежащее Мак-Миллану [99], очень понятно и будет вкратце описано ниже.

Рассмотрим нематик при температуре, близкой к T_{NA}, в быстро-вращающемся поле (частота вращения Ω). Циботаксические группы выстроятся так, что их нормаль к слоям $\mathbf{u}$ будет почти параллельной директору $\mathbf{n}$. Однако, поскольку $\mathbf{n}$ вращается с конечной частотой, между $\mathbf{u}$ и $\mathbf{n}$ будет запаздывание по фазе ϕ. При малых Ω его можно оценить так:

$$\phi \approx \Omega\tau,$$

где τ — время релаксации циботаксических кластеров (время релаксации параметра порядка). Величина τ становится большой при $T \to T_{NA}$. Если угол ϕ отличен от нуля, на директор действует дополнительный момент $\delta\Gamma$, стремящийся возвратить его в положение, параллельное $\mathbf{u}$. Для малых ϕ можно предположить, что

$$\delta\Gamma = \text{const} \cdot \langle |\psi|^2 \rangle \phi.$$

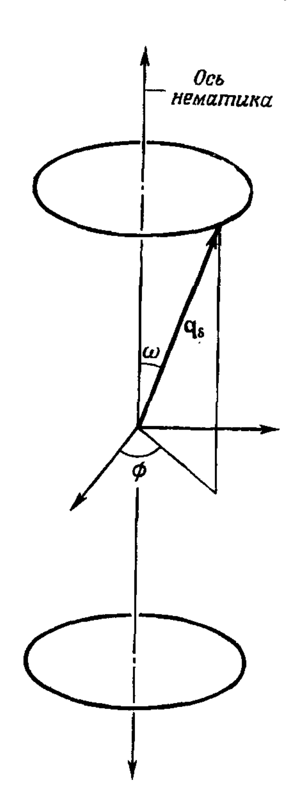
Множитель $\langle |\psi|^2 \rangle$ выражает то обстоятельство, что, когда смектические слои пропадают, $\delta\Gamma$ должно исчезать. Это очень похоже на обсуждение уравнений (7.87) и (7.88). Заменяя снова $\langle |\psi|^2 \rangle$ на $\langle \psi(0)\psi(\xi) \rangle \sim 1/\xi$, получаем момент

$$\delta\Gamma = \text{const} \cdot \frac{\tau}{\xi} \Omega.$$

Отношение Γ/Ω есть коэффициент трения γ_1. Таким образом, мы видим, что этот коэффициент должен содержать поправку

$$\delta\gamma_1 = \mathrm{const}\cdot\frac{\tau}{\xi}.$$

Это согласуется с более трудоемкими вычислениями в работах [96, 97]. Остается вопрос об оценке τ и ξ вблизи T_{NA} либо с помощью «гелиевой аналогии», либо в приближении самосогласованного поля. Гелиевая аналогия дает $\xi = \Delta T^{-2/3}$, $\tau = \Delta T^{-1}$ и $\delta\gamma_1 \sim \Delta T^{-1/3}$, тогда как приближение самосогласованного поля дает $\tau \sim \Delta T^{-1}$, $\xi = \Delta T^{-1/2}$ и $\delta\gamma_1 \sim \Delta T^{-1/2}$. Экспериментально ситуация пока не совсем ясна, поскольку разделение на неискаженную часть $\gamma_{10}(T)$ и критическую часть $\delta\gamma_1$ оказывается делом очень деликатным [92—95].



Фиг. 7.17. Область сильного рассеяния рентгеновских лучей в нематике с «косыми» циботаксическими группами.

7.3.3. Переход C ⇄ N

Прямой переход из смектика C в нематик наблюдается во многих мезоморфных системах, например в наиболее длинных гомологах ПАА. С точки зрения правил Ландау [15], этот переход C ⇄ N также может быть фазовым переходом второго рода. Несколько примеров, где теплота перехода C ⇄ N особенно мала, действительно имеется в литературе. Таким образом, здесь снова можно ожидать интересные предпереходные явления.

Однако с точки зрения статистической механики переход C ⇄ N гораздо более сложен, чем переход A ⇄ N. Рассмотрим, например, рассеяние рентгеновских лучей монодоменным нематиком, содержащим несколько циботаксических групп, определенных согласно де Ври. При «нормальных» циботаксических группах (типа A) рассеяние концентрируется вокруг двух *точек* обратного пространства $\mathbf{k} = \pm\mathbf{q}_S$ и $\mathbf{n} = \pm\mathbf{q}_S$. Имеются две (и только две) фурье-компоненты плотности $\rho(\mathbf{q}_S)$ и $\rho(-\mathbf{q}_S) = \rho^*(\mathbf{q}_S)$, у которых возникают большие флуктуации вблизи T_c. Тогда естественным параметром порядка является двухкомпонентная величина $\psi = \mathrm{const}\cdot\rho(\mathbf{q}_S)$. С другой стороны, у «косых» циботаксических

групп типа C интенсивность рассеяния сосредоточена в двух *кольцах* обратного пространства, как показано на фиг. 7.17. Все фурье-компоненты ρ (**k**), для которых

$$k_z = q_V \ (= q_S \cos\omega),$$
$$\sqrt{k_x^2 + k_y^2} = q_T \ (= q_S \sin\omega),$$

имеют большие флуктуации вблизи T_c[1]). Таким образом, естественный параметр порядка имеет бесконечное число компонент. Эта система не имеет очевидного аналога среди сверхтекучих жидкостей, и экспериментальные данные о поведении вблизи T_c, таким образом, представляют особый интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Herrmann K.*, Trans. Faraday Soc., **29**, 972 (1933).
2. *Herrmann K.*, Z. Krist., **92**, 49 (1935).
3. *Alexander E.*, *Herrmann K.*, Z. Krist., **69**, 285 (1928).
4. *Friedel G.*, Ann. Phys., **18**, 273 (1922).
5. *Bragg W. H.*, Nature, **133**, 445 (1934).
6. *Bouligand Y.*, Journ. Phys. (Fr.), **33**, 525 (1972).
7. *Meyer R. J.*, *McMillan W. L.*, Phys. Res., **9A**, 899 (1974).
8. *Taylor T. R.*, *Fergason J. L.*, *Arora S. L.*, Phys. Rev. Lett., 24, 359 (1970).
9. *Taylor T. R.*, *Fergason J. L.*, *Arora S. L.*, Phys. Rev. Lett., 25, 722 (1970).
10. *Helfrich W.*, *Oh C. S.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **14**, 289 (1971).
11. *Billard J.*, *Urbach W. Z.*, Compt. rend., **274B**, 1287 (1972).
12. *Galerne Y.*, *Martinand J. L.*, *Durand G.*, *Veyssie M.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 561 (1971).
13. *Sackmann H.*, *Demus D.*, Mol. Cryst., **2**, 81 (1966).
14. *Diele S.*, *Brand P.*, *Sackmann H.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **16**, 105 (1972).
15. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, «Наука», М., 1964.
16. *Doucet J.*, *Lambert M.*, *Levelut A. M.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **24**, 317 (1973).
17. *Urbach W. Z.*, These 3e Cycle, Paris, 1973.
18. *Dvolaitsky M.*, *Poldy F.*, *Taupin C.*, Phys. Lett., **45A**, 454 (1973).
19. *De Gennes P. G.*, *Sarma G.*, Phys. Lett., A38, 219 (1972).
20. *Lambert M.*, *Levelut A. M.*, (в печати).
21. *Liao Y.*, *Clark N.*, *Pershan P.*, Phys. Rev. Lett., 30, 639 (1973).
22. *De Gennes P. G.*, Journ. Phys. (Fr.), **30**, Suppl. C4, 65 (1969).
23. *Rondelez F.*, *Hulin J. P.*, Solid. State Comm., **10**, 1009 (1972).
24. *Delaye M.*, *Ribotta P.*, *Durand G.*, Phys. Lett., **44A**, 139 (1973).
25. *Clark N.*, *Meyer R. B.*, Appl. Phys. Lett., **22**, 493 (1973).
26. *Delrieu*, Journ. Chem. Phys., **60**, 1081 (1974).
27. *Kahn F.*, Appl. Phys. Lett., **22**, 111 (1973).
28. *Clark N.*, *Perhan P.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 3 (1973).
29. *Durand G.*, *Litster J. D.*, Solid. State Comm., **12**, 27 (1973).
30. *Kittel C.*, Introduction to solid state physics (3rd ed.), Wiley, New York, 1966, p. 68. (Имеется перевод: *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1957.)
31. *De Gennes P. G.*, Journ. Chem. Phys., 48, 2257 (1968).
32. *Caille A.*, Compt. rend., **274**, 891 (1972).

---

[1]) Эти кольца были экспериментально изучены Мак-Милланом [103].

33. *Meyer R. B.* (в печати).
34. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., **275B**, 549 (1972).
35. *Bidaux R.*, *Boccara N.*, *Sarma G.*, *De Seze L.*, *De Gennes P. G.*, *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), **34**, 661 (1973).
36. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., **275B**, 939 (1972).
37. *Williams C.*, *Kleman M.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, L33 (1974).
38. *Martin P.*, *Parodi O.*, *Pershan P.*, Phys. Rev., **6A**, 240 (1972).
39. *Katchalsky A.*, *Curran P.*, Non-equilibrium thremodynamics in biophysics, Harvard University Press, 1967.
40. *Lord A. E.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 1366 (1972).
41. *Liao Y.*, *Clark N.*, *Pershan P. S.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 639 (1973).
42. *Porter R. S.*, *Barral E. M.*, *Johnson J. F.*, Journ. Chem. Phys., **45**, 1452 (1966).
43. *Porter R. S.*, *Johnson J. E.*, Journ. Chem. Phys., **66**, 1826 (1972).
44. *Helfrich W.*, Phys. Rev. Lett., **23**, 372 (1969).
45. *Helfrich W.*, в книге: Liquid crystals and ordered fluids, eds. J. F. Johnson, R. S. Porter, Plenum Press, New York, 1970, p. 405.
46. *De Gennes P. G.*, Phys. Fluids. **17**, 1645 (1975).
47. *Orsay Group on liquid crystals*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 305 (1975).
48. *Rapini A.*, These, Orsay, 1974.
49. *Dubois Violette E.*, *de Gennes P. G.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 293 (1975).
50. *Orsay Group on liquid crystals*, Solid State Comm., **9**, 653 (1971).
51. *Saupe A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **7**, 59 (1969).
52. *Rapini A.*, Journ. Phys. (Fr.), **33**, 237 (1972).
53. *Carr E. F.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **8**, 247 (1969).
54. *Brunet M.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 321 (1975).
55. *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 325 (1975).
56. *Meyer R. B.*, *Liebert L.*, *Strzelecki L.*, *Keller P.*, Journ. Phys (Fr.), **36**, L69 (1975).
57. *Ennulat R. D.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **13**, 27 (1971).
58. *Rondelez F.*, Solid. State Comm., **12**, 1675 (1972).
59. *De Gennes P. G.*, Compt. rend., **274B**, 758 (1972).
60. *London F.*, Superfluids, Vol. I, New Vork, 1954.
61. *Penrose O.*, *Onsager L.*, Phys. Rev., **104**, 576 (1956).
62. *Wise R.*, *Smith D.*, *Doane W.*, Phys. Rev., **7A**, 1366 (1973).
63. *De Gennes P. G.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **21**, 49 (1973).
64. *Ribotta R.*, *Meyer R. B.*, Durand G., Journ. Phys. (Fr.), **35**, L49 (1974).
65. *McMillan W.*, Phys. Rev., **4A**, 1238 (1971).
66. *Bean C. P.*, *Rodbell D.*, Phys. Rev., **126**, 104 (1962).
67. *Doane N.*, *Parker R. S.*, *Cvikl B.*, *Johnson D.*, *Fishel D.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 1694 (1972).
68. *Durek D.*, *Baturic J.*, *Marcelja S.*, *Doane W.*, Phys. Lett., **43A**, 273 (1973).
69. *Halperin B.*, *Lubensky T.*, *Ma S.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 292 (1974).
70. *Cabane B.*, *Clark W. G.*, Solid State Comm., **13**, 129 (1973).
71. *McMillan W. L.*, Phys. Rev., **6A**, 936 (1972).
72. *McMillan W. L.*, Phys. Rev., **7A**, 1673 (1973).
73. *McMillan W. L.*, Phys. Rev., **8A**, 1419 (1973).
74. *Torza S.*, *Cladis P.*, Phys. Lett., **32**, 1406 (1974).
75. *Djurek D.*, *Baturic J.*, *Franulovic K.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 1126 (1974).
76. *Chu K.*, *McMillan W. L.*, Phys. Rev., **11A**, 1059 (1975).
77. *De Vries A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **10**, 31 (1970).
78. *De Vries A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **10**, 219 (1970).
79. *De Vries A.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **11**, 361 (1970).
80. *Gruler H.*, Z. Naturforsh., **28**, 474 (1972).
81. *De Gennes P. G.*, Solid State Comm., **10**, 753 (1972).
82. *Delaye M.*, *Ribotta R.*, *Durand G.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 443 (1973).

83. *Cheung L.*, *Meyer R. B.*, *Gruler H.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 349 (1973).
84. *Cladis P.*. Phys. Rev. Lett., 31, 1200 (1973).
85. *Leger L.*, Phys. Lett., **44A**, 535 (1973).
86. *D'Humieres D.*, *Leger L.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 113 (1975).
87. *Alben R.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **20**, 231 (1973).
88. *Pindak R.*, *Huang C.*, *Ho J.*, Phys. Rev. Lett., 32, 43 (1974).
89. *Huang C.*, *Pindak R.*, *Ho J.*, Phys. Lett., **47A**, 263 (1974).
90. *Huang C.*, Pindak *R.*, *Ho J.* (в печати).
91. *Pindak R.*, Ph. D. diss., 1975.
92. *Gasparoux H.*, *Hardouin F.*, *Achard M.*, *Sigaud G.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 107 (1975).
93. *D'Humieres D.*, *Leger L.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, Suppl. C1, 113 (1975).
94. *Wise R.*, *Olah A.*, *Doane W.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, Suppl. C1, 117 (1975).
95. *Huang C.*, *Pindak R.*, *Flanders P.*, *Ho J. T.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 400 (1974).
96. *Leger L.*, *Martinet A.* (в печати).
97. *Brochard F.*, Journ. Phys. (Fr.), 34, 28 (1973).
98. *Jahnig F.*, *Brochard F.*, Journ. Phys. (Fr.), 35, 299 (1974).
99. *McMillan W.*, Phys. Rev., **9A**, 1720 (1974).
100. *De Vries A.*, *Fishel D. L.*, Mol. Cryst. Liquid Cryst., **16**, 311 (1972).
101. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Теория упругости, «Наука», М., 1965.
102. *De Gennes P. G.*, *Pincus P.*, Solid State Comm., **7**, 339 (1969).
103. *McMillan W. L.* (в печати).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

104*. *Wulf A.*, Phys. Rev., **11A**, 365 (1975).
105*. *Wulf A.*, Journ. Chem. Phys., **63**, 1564 (1975).
106*. *Blinc R.*, *Luzar M.*, *Vilfan M.*, *Burgar M.*, Journ. Chem. Phys., **63**, **3445** (1975).
107*. *Hervet H.*, *Volino F.*, *Dianoux A. J.*, *Lechner R. F.*, Phys. Rev. Lett., **34**, 451 (1975).
108*. *Niessen A. K.*, *Ouden A.*, Philips Res. Repts, 29, 119 (1974).
109*. *Pušnik F.*, *Schara M.*, *Šentjurc M.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, 665 (1975).
110*. *Goscianski M.*, *Leger L.*, *Mircea Ronssel A.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, L-313 (1975).
111*. *Вистинь Л. К.*, *Капустин А. П.*, Кристаллография, **13**, 349 (1968).
112*. *Чувыров А. Н.*, *Куватов З. Х.*, Кристаллография, 18, 344 (1973).
113*. *Hareng M.*, *Le Berre S.*, *Thirant L.*, Appl. Phys. Lett., **25**, 683 (1974).
114*. *Hareng M.*, *Le Berre S.*, *Metzger J. J.*, Appl. Phys. Lett., **27**, 575 (1975).
115*. *Van der Veen J.*, *Haanstra H. B.*, Journ. Phys. (Fr.), **37**, L — 43 (1976).
116*. *Kleman M.*, Journ. Phys. (Fr.), **35**, 595 (1974).
117*. *Kleman M.*, Journ. Phys. (Fr.), 37, L — 93 (1976).
118*. *Kleman M.*, *Parodi O.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, 671 (1975).
119*. *Geurst J. A.*, Philips Res. Repts., 30, 171 (1975).
120*. *Rapini A.*, Journ. Phys. (Fr.), **37**, L — 49 (1976).
121*. *Блинц Р.*, *Жекш Б.*, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Мир», М., 1975.
122*. *Pieranski P.*, *Guyon E.*, *Keller P.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, 1005 (1975).
123*. *Yu L. J.*, *Lee H.*, *Bak C. S.*, *Labes M. M.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 388 (1976).
124*. *Витман П. Б.*, *Филев В. М.*, ЖЭТФ, 69, 1466 (1975).
125*. *Семенченко В. К.*, *Недоступ Н. А.*, *Баскаков В. Я.*, ЖФХ, 49, 1543 (1975).
126*. *Bacri J. C.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, L — 259 (1975).
127*. *Priest R. G.*, Journ. Phys. (Fr.), **36**, 437 (1975).
128*. *Langevin D.*, Journ. Phys. (Fr.), 36, 745 (1976).

Именной указатель

Предметный указатель

ОГЛАВЛЕНИЕ